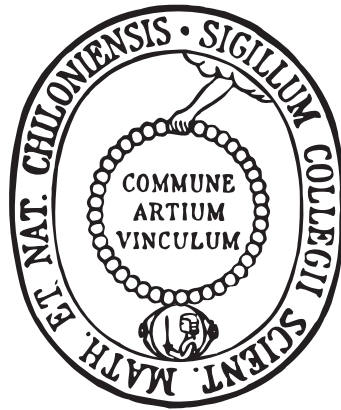


Elektronenspektroskopie an dünnen Filmen
schaltbarer Moleküle:
Azobenzol auf Übergangsmetaldichalkogeniden und
ein Spincrossover-Komplex auf Gold



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
vorgelegt von

ERIC BENJAMIN LUDWIG

Kiel, 2014

Erste/r Gutacher/in: Prof. Dr. Lutz Kipp
Zweite/r Gutachter/in: Prof. Dr. Felix Tuzek
Tag der mündlichen Prüfung: Kiel, 15. Mai 2014
Zum Druck genehmigt: Kiel, den 15. Mai 2014

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl

Dekan

ABSTRACT

The functionalization of solid surfaces with organic molecular switches is believed to be one possibility toward the development of devices with novel functionality. One of the main challenges of present day fundamental research in this field still is the decoupling of functional molecular groups from the substrate surface. The aim is to create a system, in which adsorption can be achieved, but at the same time robust and efficient switching remains possible. In particular, the electronic coupling has proven to be one crucial factor in this respect. In this work, two molecular photoswitch/substrate model systems are investigated with photoelectron spectroscopy techniques to clarify adsorbate-substrate coupling strengths and to identify possible prospects toward efficient substrate functionalization.

First, azobenzene, a drosophila of molecular photoswitches, is deposited on layered transition metal dichalcogenides. These layer compounds provide weakly interacting, chemically saturated surfaces. The semi-metallic 1T-TiTe₂ and the semiconducting 1T-HfS₂ compounds were chosen to study the influence of the substrate electronic structure on the coupling strengths. Ultraviolet photoelectron spectroscopy is used to monitor the azobenzene layer growth, and the adsorption geometries are investigated with X-ray absorption spectroscopy. The overall results show that adsorption of azobenzene and some derivatives is possible on transition metal dichalcogenides at liquid nitrogen temperatures. Similar behavior of azobenzene is observed on both substrates with only minor effects of the substrates' electronic structures. Azobenzene adsorption starts with layer-by-layer growth, which changes to three-dimensional island growth at a layer thickness of about 9 Å. The dipole barrier forming at the interface is small in comparison to other organic switch/substrate systems.

Furthermore, successful *trans*-to-*cis* photoswitching is demonstrated in the topmost layer. In summary, all results obtained in this work show very weak interactions strengths between the adsorbed azobenzene molecules and the transition metal dichalcogenide substrates. Thus, these materials are particularly interesting for use as substrates for other molecular switches.

Second, thin films of the spin-crossover complex Fe(H₂bpz)₂(phen) were deposited on an Au(111) substrate and are investigated with photoelectron spectroscopy. For the first time, high quality measurements of the valence electronic structure are presented. These results provide valuable insight into the connection between spin transitions and the valence electronic structure. Moreover, this work establishes ultraviolet photoelectron spectroscopy as a suitable tool for the study of spin-crossover materials. A new way of excitation of a metastable spin state was discovered during these measurements, namely excitation related to irradiation with 21.22 eV photons. The relaxation behavior of the complex was also studied in the thermally activated temperature range, and resembles the properties of amorphous samples of a similar complex.

The results obtained in this work open up a new perspective to reduce coupling strengths between organic molecular switches and solid state substrates, namely by choice of transition metal dichalcogenides as substrates for a wider range of switchable molecules. In particular, these materials can serve as weakly interacting substrates for spin-crossover complexes to maintain their functionality even at (sub-)monolayer coverages.

KURZFASSUNG

Die Funktionalisierung von Festkörperoberflächen mit organischen Molekülschaltern ist ein Ansatz im Zuge der Entwicklung von neuartigen technischen Bauteilen auf Basis von mikroskopischen Materialeigenschaften, der seit einigen Jahren in der Grundlagenforschung verfolgt wird. Eine wesentliche Herausforderung ist dabei die Entkopplung der Moleküle von der Substratoberfläche in einer Art und Weise, dass ein Aufbringen problemlos möglich ist, gleichzeitig jedoch die Schalteffizienz nicht zu stark beeinträchtigt wird. Insbesondere der Kopplung zwischen elektronischen Zuständen in Adsorbat und Substrat kommt dabei eine entscheidende Bedeutung zu. Das Ziel dieser Arbeit ist daher, mit verschiedenen Methoden der Photoelektronenspektroskopie die elektronische Struktur von zwei Molekülschalter/Substrat-Modellsystemen zu untersuchen, um weitere Entwicklungswege zur Realisierung effizienter Oberflächenfunktionalisierung abzuleiten.

Hier wird zunächst die Möglichkeit erforscht, den molekularen Photoschalter Azobenzol auf Übergangsmetalldichalkogenide aufzubringen. Diese Materialien zeigen aufgrund ihrer ausgeprägten Schichtstruktur keine ungesättigten Bindungen an der Oberfläche. Als Substrate werden das semimetallische $1T\text{-TiTe}_2$ und das halbleitende $1T\text{-HfS}_2$ verwendet, um auch den Einfluss der elektronischen Struktur auf die adsorbierten Azobenzol-Moleküle aufklären zu können. Das Wachstum von Azobenzol-Schichten wird mit Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie untersucht, Röntgenabsorptionsspektroskopie erlaubt den Zugriff auf die Adsorptionsgeometrie. Die Ergebnisse zeigen, dass Azobenzol sich auf beiden Substraten ähnlich verhält und die elektronische Struktur des Substrates nur geringen Einfluss hat. Zunächst wachsen einzelne Molekülschichten auf, ab etwa 9 \AA geht das Wachstum in ungeordnetes dreidimensionales Inselwachstum über. An der Grenzschicht zum Substrat bildet sich zudem lediglich eine sehr geringe Dipolbarriere aus. Darüber hinaus kann erfolgreiches *trans*-zu-*cis*-Photoschalten in der obersten Moleküllage demonstriert werden. Diese Ergebnisse sprechen insgesamt für sehr schwache Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat-Molekülen. Dies macht Übergangsmetalldichalkogenide zu einem geeigneten Kandidaten für die Adsorption und Untersuchung weiterer organischer Molekülschalter.

Erstmals werden in dieser Arbeit hochaufgelöste Messungen der schwach gebundenen elektronischen Struktur von dünnen Schichten des Spinrossover-Komplexes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ auf einer $\text{Au}(111)$ -Oberfläche präsentiert. Mit diesen Untersuchungen kann der Zusammenhang der elektronischen Valenzstruktur dieses Materials mit den temperatur- und lichtinduzierten Spin-Übergängen aufgezeigt werden und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie als wertvolles Werkzeug zur Untersuchung von Spinrossover-Systemen etabliert werden. Zudem wird erstmals beobachtet, dass ein metastabiler Spinzustand auch bei Beleuchtung mit Photonen einer Energie von 21.22 eV angeregt wird. Das Relaxationsverhalten des Komplexes kann in dieser Arbeit auch im thermisch aktivierten Temperaturbereich studiert werden und ähnelt dem Verhalten von amorphen Nanokristallen verwandter Systeme.

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit wird die Perspektive eröffnet, die Wechselwirkungen zwischen adsorbierten molekularen Schaltern und einem Substrat bei der Verwendung von Übergangsmetalldichalkogeniden schon durch die Wahl des Substrats selbst zu reduzieren. Diese Möglichkeit bietet sich insbesondere an, um bei Spinrossover-Materialien die Funktionalität auch in (Sub-)Monolagen zu erhalten.

PUBLIKATIONEN

Diese Dissertation basiert auf folgenden Publikationen, die in verschiedenen Fachzeitschriften erschienen sind:

- [I] J. Iwicki, E. LUDWIG, J. Buck, M. Kalläne, F. Köhler, R. Herges, L. Kipp und K. Rossnagel. "The growth and electronic structure of azobenzene-based functional molecules on layered crystals". *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 394011 (2012), DOI:10.1088/0953-8984/24/39/394011.

Eigenanteil: beteiligt an der Datenanalyse; beteiligt an der Diskussion der Ergebnisse; wesentlicher Anteil an der Erstellung des Manuskriptes; Korrespondenz mit dem Verlag.

- [II] E. LUDWIG, T. Strunskus, S. Hellmann, A. Nefedov, C. Wöll, L. Kipp und K. Rossnagel. "Electronic structure, adsorption geometry, and photoswitchability of azobenzene layers adsorbed on layered crystals". *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 20272 (2013), DOI:10.1039/C3CP53003E - Reproduced by permission of the PCCP Owner Societies.

Eigenanteil: maßgeblich an der Konzeption beteiligt; Vorbereitung und Durchführung der Messungen; Datenanalyse; federführend in der Diskussion der Ergebnisse; Erstellung des Manuskriptes; Korrespondenz mit dem Verlag.

- [III] E. LUDWIG, H. Naggert, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp und F. Tuczek. "Iron(II) Spin-Crossover Complexes in Ultrathin Films: Electronic Structure and Spin-State Switching by Visible and Vacuum-UV Light". *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 3019 (2014), DOI:10.1002/anie.201307968.

Eigenanteil: maßgeblich an der Konzeption beteiligt; Zusammenstellung eines Aufbaus zur Probenpräparation; Vorbereitung und Durchführung der Messungen; Datenanalyse; großer Anteil an der Diskussion der Ergebnisse; beteiligt an der Erstellung des Manuskriptes; beteiligt an der Korrespondenz mit dem Verlag.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an weiteren Publikationen mitgewirkt, die jedoch nicht als Grundlage dieser Dissertation dienen. Der Vollständigkeit halber sind sie in folgender Liste aufgeführt:

- [i] J. Iwicki, E. LUDWIG, M. Kalläne, J. Buck, F. Köhler, R. Herges, L. Kipp und K. Rossnagel. "Photoswitching of azobenzene multilayers on a layered semiconductor". *Applied Physics Letters* **97**, 063112 (2010), DOI:10.1063/1.3479502.

Eigenanteil: beteiligt an der Datenanalyse; beteiligt an der Diskussion der Ergebnisse und der Erstellung des Manuskriptes; beteiligt an der Korrespondenz mit dem Verlag.

- [ii] D. J. Rahn, E. LUDWIG, J. Buck, F. Kronast, M. Marczynski-Bühlow, E. Kröger, L. Kipp und K. Rossnagel. "Laterally confined metal-to-insulator and quasi-two-dimensional-to-two-dimensional transition by focused Rb intercalation of 1T-TaS₂". *Physical Review B* **84**, 233105 (2011), DOI:10.1103/PhysRevB.84.233105.

Eigenanteil: beteiligt an der Messungen; beteiligt an der Diskussion der Ergebnisse und der Erstellung des Manuskriptes.

- [iii] D. J. Rahn, E. LUDWIG, M. Kalläne, S. Hellmann, J. Buck, F. Kronast, A. A. Zakarov, L. Kipp und K. Rossnagel. "Microscopic view of in vacuo alkali intercalation into a layered transition metal dichalcogenide". *In Vorbereitung* (2014).

Eigenanteil: beteiligt an den Messungen; beteiligt an der Diskussion der Ergebnisse und der Erstellung des Manuskriptes.

- [iv] U. Jung, T. Strunskus, S. Ulrich, E. LUDWIG, A. Nefedov, C. Wöll, O. Magnussen und R. Herges. "X-ray spectroscopy characterization of azobenzene-functionalized triazatriangulenium adlayers on Au(111) surfaces". *In Vorbereitung* (2014).

Eigenanteil: beteiligt an Vorbereitung und Durchführung der Messungen; beteiligt an der Diskussion der Ergebnisse.

PRÄSENTATIONEN

- [a] E. LUDWIG, J. Iwicki, C. Sohr, K. Rossnagel und L. Kipp. "Adsorption and photoisomerization of azobenzene derivatives on the surfaces of layered compounds studied by photoelectron spectroscopy". *Molecular Switches: Elementary Processes and Applications*, Salzau, Mai 2009, Poster.
- [b] E. LUDWIG, J. Iwicki, K. Rossnagel, F. Köhler, R. Herges und L. Kipp. "Photoisomerization of azobenzene on layer compound surfaces studied by photoelectron spectroscopy". *DPG-Frühjahrstagung*, Regensburg, März 2010, Vortrag.
- [c] E. LUDWIG, S. Kuhn, T. Strunskus, E. Kröger, C. Sohr, M. Kalläne, D. Rahn, A. Nefedov, U. Jung, C. Wöll, O. Magnussen, L. Kipp und K. Rossnagel. "NEXAFS of azobenzene-based molecular photoswitches". *2nd HZB-Joint Users' Meeting of BESSY II and BER II*, Berlin, Dezember 2010, Poster.
- [d] E. LUDWIG, S. Kuhn, T. Strunskus, A. Nefedov, U. Jung, J. Kubitschke, R. Herges, C. Wöll, O. Magnussen, L. Kipp und K. Rossnagel. "NEXAFS of azobenzene-based molecular photoswitches". *75. DPG-Frühjahrstagung*, Dresden, März 2011, Vortrag.
- [e] E. LUDWIG, T. Johannsen, T. Strunskus, A. Nefedov, C. Wöll, L. Kipp und K. Rossnagel. "Azobenzene thin film growth on layered materials". *75. DPG-Frühjahrstagung*, Dresden, März 2011, Poster.
- [f] E. LUDWIG, T. Johannsen, J. Iwicki, T. Strunskus, A. Nefedov, C. Wöll, L. Kipp und K. Rossnagel "Switching behavior and thin film growth of azobenzene on surfaces of layered materials". *European Conference on Surface Science 28*, Wrocław, August 2011, Poster.
- [g] E. LUDWIG, T. Johannsen, M. Naboka, T. Strunskus, A. Nefedov, C. Wöll, L. Kipp und K. Rossnagel. "Electronic and structural properties of azobenzene adsorbed on layered materials". *76. DPG Frühjahrstagung*, Berlin März 2012, Vortrag.
- [h] E. LUDWIG, S. Hellmann, T. Strunskus, C. Sohr, K. Hanff, A. Nefedov, C. Wöll, L. Kipp und K. Rossnagel. "Thin film growth and photoswitching behavior of azobenzene on surfaces of layered materials". *Second SFB Conference - Molecular Switches: Elementary Processes and Applications*, Plön, August 2012, Poster.

ABKÜRZUNGEN

ARPES	<i>Angle-resolved photoelectron spectroscopy</i> , winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie
fcc	<i>Face-centered cubic</i> , kubisch flächenzentriert
hcp	<i>Hexagonal close-packed</i> , hexagonal dichtest gepackt
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Molekülorbital
HOPG	<i>Highly oriented pyrolytic graphite</i> , hochgeordnetes pyrolitisches Graphit
IPES	Inverse Photoelektronenspektroskopie
LEED	<i>Low energy electron diffraction</i> , Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen
LIESST	<i>Light-induced excited spin-state trapping</i> , Licht-induziertes Einfangen eines angeregten Spin-Zustandes
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MCP	<i>Microchannel plate</i> , Mikrokanalplatte
NEXAFS	<i>Near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy</i> , Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur-Spektroskopie
PES	Photoelektronenspektroskopie
PEY	<i>Partial electron yield</i> , partielle Elektronenausbeute
SCO	<i>Spin-crossover</i> , Spinübergang
TMDC	<i>Transition metal dichalcogenide</i> , Übergangsmetalldichalkogenid
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	<i>Ultraviolet photoelectron spectroscopy</i> , Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
VL	<i>Vacuum level</i> , Vakuum-Niveau
VUV	Vakuum-Ultraviolett
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Inhaltsverzeichnis

PUBLIKATIONEN	7
PRÄSENTATIONEN	9
ABKÜRZUNGEN	10
I Einführung	13
1 Motivation: Organische Nanoschalter	15
2 Grundlagen	21
2.1 ELEKTRONISCHE STRUKTUR	21
2.2 ORGANISCHE ADSORBATE AUF OBERFLÄCHEN	26
3 Methoden	31
3.1 PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE	31
3.2 NAHKANTEN-RÖNTGENABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE	35
3.3 PHOTOELEKTRONENSPEKTROMETER	40
3.4 STRAHLUNGSQUELLEN	42
4 Materialien	47
4.1 AZOBENZOL	48
4.2 ORGANISCHE SPINSCHALTER	50
4.3 ÜBERGANGSMETALLDICHALKOGENIDE	53
4.4 AU(111)	55
II Ergebnisse	59
5 Azobenzol	61
THE GROWTH AND ELECTRONIC STRUCTURE OF AZOBENZENE-BASED FUNCTIONAL MOLECULES ON LAYERED CRYSTALS	67
ELECTRONIC STRUCTURE, ADSORPTION GEOMETRY, AND PHOTOSWITCHABILITY OF AZOBENZENE LAYERS ADSORBED ON LAYERED CRYSTALS	75
6 Spincrossover-Komplexe	85
IRON(II) SPIN-CROSSOVER COMPLEXES IN ULTRATHIN FILMS: ELECTRONIC STRUCTURE AND SPIN-STATE SWITCHING BY VISIBLE AND VACUUM-UV LIGHT	91
III Zusammenfassung und Ausblick	97
7 Zusammenfassung	99
8 Ausblick	103

IV Anhang	105
A Spincrossover-Komplexe: Hintergrundinformationen	107
B Präparation von Azobenzol-Filmen	119
C Optische Aufbauten	121
D Umbau und Test eines Aufbaus für Inverse Photoelektronenspektroskopie	125
E Modifikation einer Gasentladungsquelle	131
F Auswertung von NEXAFS-Daten	133
LITERATURVERZEICHNIS	137
DANKSAGUNG	146

Teil I

Einführung

1 Motivation: Organische Nanoschalter

„The biological example of writing information on a small scale has inspired me to think of something that should be possible. [...] A biological system can be exceedingly small. Many of the cells are very tiny, but they are very active; they manufacture various substances [...] – all on a very small scale.“

Richard P. Feynman,
aus *There's Plenty of Room at the Bottom* [1]

Diese Worte verwendete Richard Feynman im Dezember 1959 auf dem jährlichen Treffen der *American Physical Society*, um zu verdeutlichen, dass die Evolution viele Mechanismen hervorgebracht hat, die auf sehr kleinen Längenskalen beispielsweise Informationen verarbeiten und weiterleiten können. Dabei werden meist Zustandsänderungen einzelner Moleküle oder einiger Abschnitte von Makro-Molekülen ausgenutzt. Prominente Beispiele sind der Spin-Übergang des zentralen Eisenatoms von Porphyrin-Molekülen in Hämoglobin aus einer High- in eine Low-Spin-Konfiguration bei Koordination eines Sauerstoff-Moleküls [2] oder die lichtinduzierte *cis-trans*-Isomerisation des Retinal-Moleküls im Rhodopsin-Protein. Diese Reaktion stellt in den Stäbchen des Auges einen essentiellen Bestandteil der Hell-Dunkel-Wahrnehmung dar [3]. Die Imitation solcher Prozesse in zukünftigen technischen Anwendungen birgt die Möglichkeit, neuartige technische Funktionalität auf Nanometerskala zu realisieren, z.B. in Magnetfeldsensoren oder elektronischen Bauteilen. Daher sind solche Vorgänge mit dem technischen Fortschritt der letzten Jahrzehnte verstärkt in den Fokus der Forschung gerückt.

Ein großer Vorteil vieler funktionaler organischer Moleküle ist ihre geringe Größe von wenigen Nanometern. Auf dieser Basis könnten sich z.B. mit nanostrukturierten Netzwerken neuartige Funktionalitäten realisieren lassen, die das Problem von zunehmender Verlustleistung bei Verringerung des Abstandes zwischen Leiterbahnen vermeiden, wie es in der aktuellen Halbleitertechnik auftritt [4]. Weiterhin lassen sich die Wechselwirkungen einzelner Moleküle durch Schaffung reaktiver Zentren bereits bei der Synthese so anpassen, dass durch selbstordnende Prozesse regelmäßig strukturierte Oberflächen entstehen können. Dies kann mit der Bistabilität einiger Moleküle zwischen einem Grund- und einem angeregten metastabilen Zustand kombiniert werden, um eine definierte Funktionalität auf einer Oberfläche zu erzielen. Die Zustandsänderungen funktionaler Moleküle haben in der Regel Auswirkungen auf deren strukturelle, optische, magnetische oder elektronische Eigenschaften und bieten die Möglichkeit, diskrete Schaltvorgänge zu realisieren. Da der organischen Chemie in der Synthese eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung stehen, um Eigenschaften schaltbarer Moleküle gezielt zu beeinflussen, können diese genau auf einzelne Anwendungen abgestimmt werden.

Für eine spätere technische Nutzung müssen die funktionalen Elemente jedoch meist in ein größeres Netzwerk eingebracht oder in einer Trägerschicht eines komplexeren

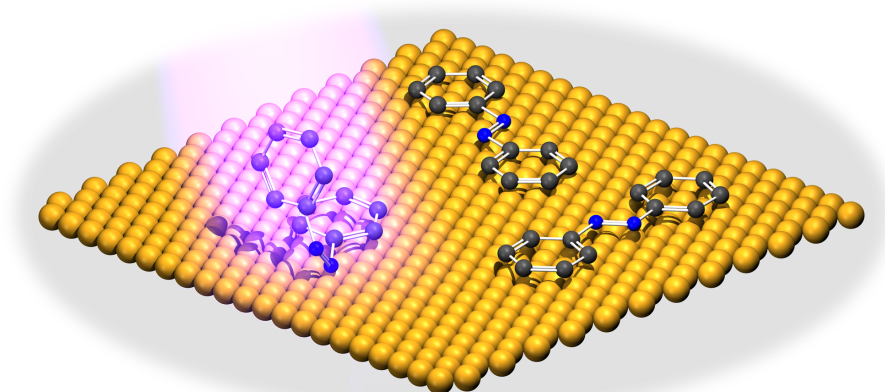


Abbildung 1.1: Vereinfachte Darstellung von Azobenzol-Molekülen auf einer Festkörperoberfläche und des Schaltvorganges vom flachen *trans*- in den dreidimensionalen *cis*-Zustand durch den Einfall von UV-Licht (links).

Aufbaus integriert werden. Eine große Herausforderung besteht darin, die Schaltfähigkeit auch in diesen Umgebungen zu erhalten. Daher wird in vielen Untersuchungen zunächst überprüft, ob auch in Kontakt mit einer Festkörperoberfläche unter möglichst gut kontrollierbaren Bedingungen noch effektives und reversibles Schalten möglich ist. In der Grundlagenforschung werden verschiedene Ansätze verfolgt, um magnetische, elektronische, optische und strukturelle Eigenschaften von schaltbaren Molekülen in funktionalisierten Oberflächen zu manipulieren [5–8]. Sowohl Einzelmoleküle werden gezielt untersucht [9], als auch eine Funktionalisierung der gesamten Probenoberfläche angestrebt [10, 11]. Die Manipulation der Zustände adsorbierter Moleküle kann z.B. durch äußeren Druck oder in der Rastertunnelmikroskopie durch Elektroneninjektion bewirkt werden. Sehr intuitiv und meist einfach zu realisieren sind auch lichtinduzierte Zustandsänderungen. Ein Beispiel eines lichtinduzierten Prozesses ist anhand des photoschaltbaren Azobenzol-Moleküls auf einer Oberfläche in Abb. 1.1 gezeigt.

Bevor mögliche Anwendungen ins Auge gefasst werden können, ist es jedoch von entscheidender Bedeutung, die Wechselwirkungen zwischen einem adsorbierten funktionalen Molekül und einer Substratoberfläche zu verstehen. Dabei muss eine Kombination gefunden werden, die einen effizienten und reproduzierbaren Schaltprozess ermöglicht. Sehr starke Wechselwirkungen mit einer Oberfläche können z.B. die Verformung eines adsorbierten Moleküls bewirken. Im Extremfall reicht dies bis zu einem Aufbrechen von chemischen Bindungen und damit zur Zersetzung des Moleküls auf der Oberfläche. Sind die Wechselwirkungen hingegen sehr schwach, adsorbieren die Moleküle unter Umständen gar nicht erst oder nur bei sehr niedrigen Temperaturen. Ein vereinfachter Überblick dazu ist in Abb. 1.2 gegeben. Hier gilt es einen praktikablen Kompromiss zu finden. Diese Wechselwirkungen werden in dieser Arbeit an zwei Molekülschalter/Substrat-Modellsystemen untersucht.

Als ein Referenzsystem für lichtinduzierte Strukturänderungen bietet sich das sehr gut untersuchte Azobenzol-Molekül und dessen von UV-Licht ausgelöste Isomerisation von dem bei Raumtemperatur stabilen *trans*- in den metastabilen *cis*-Zustand an [12]. Diese Re-

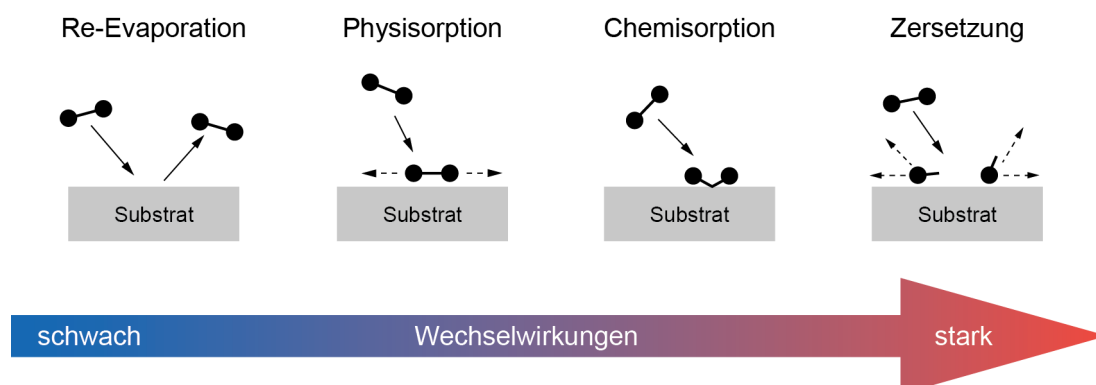


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Prozesse bei unterschiedlich starken Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls. Diese Vorgänge reichen von erneuter Desorption nach Kontakt mit der Substratoberfläche bei sehr schwachen Wechselwirkungen über meist schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Physisorption), bei denen adsorbierte Moleküle mobil auf der Oberfläche sein können, bis zur häufig ortsgebundenen Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Adsorbat und Substrat (Chemisorption) und im Extremfall sogar zum Aufbrechen von Bindungen im Molekül und weiterer Bewegung der Bruchstücke über die Oberfläche.

aktion ist in Lösungen, in der Gasphase und in Polymeren gut untersucht [13–15]. In den letzten Jahren werden darüber hinaus vermehrt die Schalteigenschaften von reinem Azobenzol und Azobenzol-basierten Molekülschaltern auf Oberflächen untersucht. So wurde in selbstorganisierenden Adsorbatschichten mit funktionaler Azobenzol-Gruppe bereits eine Kontrolle von Zell-Adhäsion [16] oder die gerichtete Bewegung von Flüssigkeiten bei Beleuchtung beobachtet [17, 18]. Es konnte auch gezeigt werden, dass bei Lichteinstrahlung mechanische Arbeit durch ein Einzelmolekül verrichtet werden kann [19]. Das Ziel einer Entkopplung des Schaltprozesses von der Substratoberfläche wird seit einiger Zeit mit verschiedenen Ansätzen verfolgt. So werden z.B. Butyl-Gruppen an den Seiten der Phenyl-Ringe integriert, um den Abstand der Azobenzol-Gruppe zum Substrat zu erhöhen [20] oder Plattform-artige Moleküle als Basis für die Bindung zur Substratoberfläche verwendet, während die funktionale Gruppe senkrecht zur Oberfläche aufgerichtet ist [21]. Es kommen darüber hinaus bei der Reduzierung von Wechselwirkungen mit dem Substrat auch dünne isolierende Filme auf metallischen Substraten zur Anwendung [22]. Die Schalteffizienz ist jedoch im Vergleich zu Azobenzol in Lösungen bei der Verwendung von Edelmetalloberflächen weiterhin stark reduziert.

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, bereits bei der Auswahl des Substrates auf eine Verringerung der potentiellen Wechselwirkungen zu achten. Dazu wird das Azobenzol-Molekül mit seinem bekannten Photoisomerisations-Mechanismus auf schwach wechselwirkende Substrate aufgebracht. Insbesondere ist dabei zu klären, ob dieser Ansatz zu einer weitgehend ungestörten Adsorptionsgeometrie führen und zudem die Schalteffizienz auf Oberflächen erhöhen kann. Dies wäre im Vergleich zu anderen Verfahren eine einfache Möglichkeit zur Entkopplung funktioneller Moleküle vom Substrat. Um dies zu realisieren, werden schichtartige Kristalle aus der Familie der Übergangsmetallchalkogenide verwendet, welche aus stark gebundenen Chalkogen-Metall-Chalkogen-Lagen

bestehen. Diese Dreier-Lagen sind untereinander lediglich durch schwache van-der-Waals-Kräfte verbunden. Daher können bei Spaltung dieser Kristalle im Ultrahochvakuum atomar glatte, chemisch abgesättigte Oberflächen erhalten werden. Eine weitere Reduktion der Kopplungsstärke wird von der Wahl eines halbleitenden Substrates erwartet, da eine geringere Zahl von freien Ladungsträgern zur Verfügung steht, die zu elektrostatischen Wechselwirkungen beitragen können. Um den Einfluss der elektronischen Struktur des Substrates zu klären, wird zusätzlich ein semi-metallisches Material verwendet, da dort eine deutlich höhere Dichte an Ladungsträgern an elektronischer Kopplung zum Adsorbat mitwirken können. Dies kann Auswirkungen auf Wachstumsmodi, Adsorptionsgeometrie und Schalteffizienz haben. Eine neuere Theorie-Studie sagt zudem voraus, dass eine Kopplung von elektronischen Zuständen eines Adsorbat-Moleküls an Zustände in einem Silber-Substrat zu einer sehr schnellen Relaxation von metastabilen angeregten Zuständen führen kann [23] und der Schaltprozess damit effektiv unterbunden wird. Es ist daher auch zu klären, ob dieser Effekt auch bei der Verwendung von Übergangsmetalldichalkogeniden als Substrat auftritt.

Der organische Spinschalter $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ [H_2bpz = bis(pyrazolyl)borate; phen = 1,10-phenanthrolin] wurde als zweites Modellsystem ausgewählt. Diese Materialien sind seit einigen Jahren wieder stärker in den Fokus der aktuellen Forschung gerückt, da vakuumdeponierbare Systeme zur Verfügung stehen [24, 25]. Damit ist es möglich, lösungsmittelfreie, ultradünne Schichten von Spincrossover-Komplexen im Ultrahochvakuum zu untersuchen und Methoden wie Rastertunnelmikroskopie und direkte sowie inverse Photoelektronenspektroskopie anzuwenden. Bei diesen organischen Komplexen kann ein zentrales Metallatom durch Manipulation von außen zwischen einem para- und einem diamagnetischen Zustand geschaltet werden. Dieser Vorgang wird als *Spincrossover* bezeichnet und geht mit einer starken Änderung der magnetischen Suszeptibilität einher. Ausschlaggebend sind für diesen Prozess die nur teilweise besetzten *d*-Orbitale des zentralen Metallatoms, wie es bei den meisten Übergangsmetallen und insbesondere bei vielen Komplexen mit einem Eisenatom zweifacher Ionisationsstufe der Fall ist [26]. Es konnten bereits solche Systeme mit Übergangstemperaturen nahe Raumtemperatur realisiert werden [27], auch die Leitfähigkeit einzelner Moleküle in Nanokontakten wurde erfolgreich untersucht [28]. Da die Relaxation in den Grundzustand von einem nichtadiabatischen Tunnelprozess ausgehend von angeregten Schwingungszuständen des High-Spin-Zustandes dominiert wird, induziert nach „Ausfrieren“ dieser Schwingungsmoden ein Energieeintrag von außen bei tiefen Temperaturen einen metastabilen Spinzustand [29–31]. Daher kann der Spincrossover auch durch Beleuchtung mit Licht im sichtbaren Spektralbereich erreicht werden [32]. Diese Effekte sind in kristallinen Festkörpern und Lösungen dieser Komplexe gut untersucht. An dem ausgewählten Komplex konnte bereits gezeigt werden, dass in dünnen Schichten auf einem Quarzglassträger sowohl ein temperaturinduzierter als auch bei $T < 44$ K unter Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge von 532 nm ein lichtinduzierter Spinübergang möglich ist [33]. Die Spin-Übergänge erstrecken sich in kristallinen Proben von Fe(II)-Komplexen aufgrund von stark ausgeprägten kooperativen Effekten über einen sehr schmalen Temperaturbereich. In weniger geordneten oder stark verdünnten Systemen weicht das Verhalten jedoch davon ab und die Übergänge tendieren zu einer deutlichen Verbreiterung [34, 35]. Wesentliches Ziel bei der Untersuchung von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ ist aus diesem Grund ein besseres Verständnis der temperatur- und lichtinduzierten Spin-Übergänge in dünnen Schichten. Darüber hinaus liegen für dieses

Material bisher kaum Daten zur schwach gebundenen elektronischen Struktur vor. Daher ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit, diese in sehr dünnen Schichten des Moleküls zu untersuchen. Für diese Untersuchungen wurde ein Au(111)-Substrat ausgewählt, da bereits gezeigt werden konnte, dass $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ und ähnliche Moleküle ihre Funktionalität ab der zweiten Molekül-Lage beibehalten [36,37]. Weiterhin werden temperatur- und beleuchtungsabhängige Messungen angestrebt, um zu zeigen, welche spektralen Signaturen für den Spincrossover entscheidend sind. Dies kann auch Hinweise darauf liefern, ob sich die Zerfalldynamik des metastabilen Tieftemperatur-Zustandes in dünnen Schichten stark vom Verhalten im kristallinen Material unterscheidet.

Da die Änderung von strukturellen, optischen oder magnetischen Eigenschaften einzelner Moleküle meist auch Einfluss auf die elektronische Struktur hat, bietet es sich an, den Fragestellungen in dieser Arbeit mit Photoelektronenspektroskopie nachzugehen, da diese Methode einen direkten Zugang zur elektronischen Struktur bietet. Darüber hinaus weist Photoelektronenspektroskopie eine ausgeprägte Oberflächensensitivität auf und ist damit für die Untersuchung dünner Schichten ideal geeignet. Die erfolgreiche Präparation und Qualität von molekularen Adsorbatschichten lassen sich über einen Vergleich mit Messungen des ungestörten Moleküls oder theoretischen Vorhersagen der elektronischen Struktur ebenfalls mit dieser Methode beurteilen. Die mittlere Adsorptionsgeometrie von Fremdmolekülen kann mit polarisationsabhängigen Messungen der Feinstruktur von elementspezifischen Intensitätssprüngen in Röntgenabsorptionsspektren untersucht werden. Mit Hilfe dieser Methode können daher auch lichtinduzierte Strukturänderungen festgestellt werden.

Um diese Untersuchungen durchführen zu können, stellen sich verschiedene experimentelle Anforderungen. Eine Grundvoraussetzung ist, dass die ausgewählten Molekülschalter im Ultrahochvakuum zerstörungsfrei in die Gasphase überführt werden können. Die vergleichsweise niedrige Temperaturstabilität vieler organischer Verbindungen setzt dabei enge Grenzen für Verdampfungsmöglichkeiten. Darüber hinaus kann bereits bei der Probenpräparation eine Kühlung des Substrates notwendig sein, um die Adsorption der Molekülschalter erst zu ermöglichen. Insbesondere wenn die Präparationsvorrichtungen nicht in die Messkammer eines Aufbaus integriert sind, erzeugt dies zusätzliche apparative Herausforderungen. Weiterhin müssen für beleuchtungsabhängige Untersuchungen Lichtquellen gefunden werden, die auf der für das jeweilige Experiment erforderlichen Wellenlänge emittieren. Die Strahlung dieser Quellen muss auch nach Einkopplung durch ein Sichtfenster einer Ultrahochvakuum-Apparatur mit einer Intensität die Probenoberfläche erreichen, welche ausreicht, um die gewünschten Effekte zu induzieren. Dies stellt weitere Anforderungen sowohl an die Ausgangsleistung der Strahlungsquellen als auch an die Strahlführung selbst.

Nicht zuletzt ist auch die Intensität der für Photoelektronenspektroskopie und Röntgenabsorptionsspektroskopie erforderlichen Vakuum-UV- und Röntgenstrahlung von entscheidender Bedeutung. Bei sehr hoher Intensität besteht für viele organische Verbindungen die Gefahr, dass sie beim Messprozess zersetzt werden können. Daher gilt es auch hier einen geeigneten Kompromiss zu finden.

Bevor in dieser Arbeit auf die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen und die Lösungen für die experimentellen Herausforderungen eingegangen wird, stellt Kapitel 2 einige theoretische Grundlagen für die Untersuchung der vorgestellten Systeme dar. Es werden weiter die verwendeten Methoden (Kapitel 3) und Molekülschalter, sowie

Substrate detaillierter erläutert (Kapitel 4). Die Ergebnisse zu Schichtwachstum, elektronischer Struktur, Adsorptionsgeometrie und Schaltverhalten von Azobenzol adsorbiert auf Übergangsmetallchalkogeniden werden schließlich in Form der Originalpublikationen in Kapitel 5 präsentiert. Dort wird auch näher auf die apparativen Lösungen eingegangen. Die Daten zu elektronischer Struktur und lichtinduziertem Schaltverhalten des Spincrossover-Komplexes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ auf einer Au(111)-Oberfläche sowie entsprechende experimentelle Details sind in Kapitel 6 zusammengefasst.

2 Grundlagen

Die in dieser Arbeit betrachteten Zusammenhänge wären ohne die rasante Weiterentwicklung der Festkörperphysik und der Chemie im 20. Jahrhundert nicht denkbar. Insbesondere die Quantenmechanik hat ein detailliertes Verständnis der Bandstruktur von Festkörpern und von Bindungen in Molekülen erst möglich gemacht.

Beim Aufbringen von Fremdmaterial auf eine Festkörperoberfläche spielen darüber hinaus die Wechselwirkungen an der Grenzfläche eine entscheidende Rolle. Die Funktionalisierung von Oberflächen erfordert daher ein gutes Verständnis der Bindungsverhältnisse zwischen Adsorbat- und Substratmaterial, um die gewünschte Funktion adsorbierter Fremdmoleküle erhalten zu können. In den folgenden Kapiteln wird ein kleiner Einblick in Herausforderungen bei Verständnis und Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen und Festkörpern gegeben [38]. Darüber hinaus werden Effekte angesprochen, die bei Deposition von organischen Molekülen bis hin zu Molekül-Adsichten auftreten, wie z.B. Ladungstransfer, Ausbildung von chemischen Bindungen oder die Ausbildung von ungleichmäßigen Ladungsverteilungen zur Abschirmung von Wechselwirkungen mit dem Substrat.

2.1 Elektronische Struktur

Bereits ein Molekül mit wenigen Atomen stellt physikalisch ein Vielteilchensystem dar, dessen elektronische Struktur im allgemeinsten Fall durch Lösung der zeitabhängigen Vielteilchen-Schrödingergleichung [39] für Elektronen im Potential des Festkörpers oder Moleküls beschrieben werden kann:

$$i\hbar \frac{d\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, t)}{dt} = \hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, t). \quad (2.1)$$

Dabei ist $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, t) \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t)$ die Vielteilchenwellenfunktion der Elektronen. Spineigenschaften sind in der Koordinate \mathbf{r}_i enthalten und die Wellenfunktionen müssen antisymmetrisch bezüglich der Koordinaten sein. Der Hamiltonoperator \hat{H} enthält folgende Komponenten:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \hat{T}_e && \text{kinetische Energie der Elektronen,} \\ & + \hat{T}_I && \text{kinetische Energie der Atomkerne,} \\ & + \hat{V}_{\text{ext}} && \text{Elektron-Atomkern-Wechselwirkung,} \\ & + \hat{V}_{\text{int}} && \text{Elektron-Elektron-Wechselwirkung,} \\ & + E_{II} && \text{Atomkern-Atomkern-Wechselwirkung.} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Da die Masse der Atomkerne im Verhältnis zur Elektronenmasse sehr groß ist, kann deren Beitrag zu kinetischen Energie in der Born-Oppenheimer-Näherung [40] vernachlässigt werden, ohne das Ergebnis zu beeinträchtigen. Der Hamiltonoperator schreibt sich

dadurch als

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{int}} + E_{II} . \quad (2.3)$$

Zur Vereinfachung der Darstellung werden im Folgenden atomare *Hartree-Einheiten* verwendet ($\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$). Die einzelnen Beiträge zum Hamiltonoperator schreiben sich damit

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 , \\ \hat{V}_{\text{ext}} &= \sum_{i,I} V_I (|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|) , \\ \hat{V}_{\text{int}} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} . \end{aligned} \quad (2.4)$$

Indizes in Großbuchstaben bezeichnen Eigenschaften der Atomrümpfe, kleine Buchstaben die der Elektronen. Der Energiebeitrag E_{II} durch Wechselwirkung der Atomkerne untereinander ist ein skalarer Beitrag zur Gesamtenergie. Damit beschreibt der Hamiltonoperator in Gleichung (2.3) vollständig das Verhalten der Elektronen im Potential der Atomkerne. Das Ziel ist prinzipiell, durch Minimierung aller Parameter in $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ die Grundzustandsenergie E_0 zur Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 zu finden. Ausgehend vom Grundzustand können dann mit Hilfe störungstheoretischer Methoden angeregte Zustände eines System berechnet werden. Der Grundzustand selbst ist jedoch nicht auf diesem Wege zugänglich. Zudem ist die analytische Lösung von Gleichung (2.1) schon für ein System mit mehr als zwei Elementen prinzipiell unmöglich und eine numerische Annäherung extrem aufwändig. Aus diesem Grund müssen Ansätze gefunden werden, welche die Berechnungsgrundlage vereinfachen.

Einen wichtigen Fortschritt bei der Entwicklung von Methoden zu Berechnung elektronischer Strukturen stellt die *Hartree-Fock-Näherung* dar [41]. Die Elektronen werden in diesem Modell als Teilchen betrachtet, die dem Pauli-Prinzip genügen müssen und Coulomb-Wechselwirkungen untereinander ausgesetzt sind, darüber hinaus jedoch nicht miteinander interagieren. Korrelationseffekte der Elektronen werden daher nicht berücksichtigt. Das Ziel ist die Energieminimierung mit Hilfe einer Slater-Determinante, welche die antisymmetrisierten Wellenfunktionen für alle Zustände des Systems enthält. Die stationäre Schrödingergleichung kann damit für Elektronen mit dem Spin σ für ein einzelnes Orbital vereinfacht dargestellt werden:

$$\hat{H}_{\text{eff}}^i \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{\text{eff}}^{i,\sigma}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) . \quad (2.5)$$

Das effektive Potential $\hat{V}_{\text{eff}}^{i,\sigma}(\mathbf{r})$ enthält dabei die Terme:

$$\hat{V}_{\text{eff}}^{i,\sigma}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + \hat{V}_x^{i,\sigma}(\mathbf{r}) . \quad (2.6)$$

Der Hartree-Term $V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r})$ beschreibt die Coulomb-Wechselwirkungen der Elektronen untereinander, während der *Austausch-Operator* $\hat{V}_x^{i,\sigma}(\mathbf{r})$ die Doppelzählung der Selbst-Wechselwirkungen der Elektronen korrigiert und zusätzlich Interaktionen von Elektronen mit dem gleichen Spin erlaubt.

Die *Dichtefunktionaltheorie* stellt darüber hinausgehend einen der wichtigsten Ansätze auf dem Weg zur Berechnung der Grundzustandsenergie eines Systems bei vorgegebenen Atompositionen dar. Basierend auf den *Hohenberg-Kohn-Theoremen* [42] wird davon ausgegangen, dass die Grundzustandsenergie ein eindeutiges Funktional der Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$ ist und auch das externe Potential \hat{V}_{ext} bis auf eine Konstante durch die Ladungsverteilung definiert wird. Die Theoreme geben jedoch keinerlei Handhabe für die Lösungswege des Vielteilchenproblems im Potential \hat{V}_{ext} .

Im erfolgreichen *Kohn-Sham-Ansatz* [43] wird das korrelierte Vielteilchensystem wechselwirkender Elektronen durch ein System nicht wechselwirkender Teilchen ersetzt, die über ein *Austausch-Korrelations-Potential* miteinander interagieren können. Der Ausdruck für die Grundzustandsenergie kann in diesem Ansatz als

$$E_{\text{KS}} = T_s[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{II}} + E_{\text{xc}}[n] \quad (2.7)$$

geschrieben werden. Alle Vielteilchen- und Korrelationseffekte sind in der Austausch-Korrelationsenergie $E_{\text{xc}}[n]$ enthalten. Die wichtigste Herausforderung ist damit die Formulierung dieses Funktionals.

Weitere Näherungen betreffen die Beschreibung der Ladungsträgerdichte. Ein Ansatz ist die sog. *Local density approximation* (LDA), bei der angenommen wird, dass die Reichweite der Wechselwirkungen in Festkörpern klein gegenüber Variationen der Ladungsträgerdichte ist. Daher wird hier die Austausch-Korrelationsenergie in jedem Punkt als Volumenintegral über den gesamten Raum mit einem homogenen Elektronengas der Dichte in diesem Punkt angenommen. Diese Näherung kann für Metalle gerechtfertigt sein, in denen die Eigenschaften der Elektronen nicht stark von denen eines homogenen Elektronengases abweichen.

Eine weitergehende Entwicklung sind die *Generalized-gradient approximations* (GGA), in denen ebenfalls ein homogenes Elektronengas angenommen wird, jedoch der Betrag des Gradienten der Dichte ebenfalls einbezogen wird. Die Austausch-Korrelations-Funktionale haben in dieser Näherung die Form

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{xc}}(n, |\nabla n|) \equiv \int d^3r n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{x}}^{\text{hom}}(n)F_{\text{xc}}(n, |\nabla n|) . \quad (2.8)$$

In diesem Ausdruck ist $\epsilon_{\text{x}}^{\text{hom}}(n)$ die Austauschenergie des unpolarisierten Elektronengases und F_{xc} eine dimensionslose Größe, die weitere Austausch- und Korrelationsbeiträge in Form von reduzierten Dichtegradienten enthält. Dieser Ansatz wird vielfach für die Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen verwendet.

Elektronische Struktur von Einzelmolekülen

Dichtefunktionaltheorie kann auch dafür verwendet werden, die elektronische Struktur von Einzelmolekülen vorherzusagen. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 2.1 (a) gezeigt. Hier wurde das GGA-Funktional BP86 [44, 45] mit einem TZVP-Basisfunktionensatz verwendet [46], um die Energieniveaus des in Kapitel 4.2 näher beschriebenen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ -Moleküls unter Berücksichtigung des Spinzustandes zu beschreiben. Die Ionisationsenergien der einzelnen Niveaus sind als vertikale Linien angedeutet. Um aus den berechneten

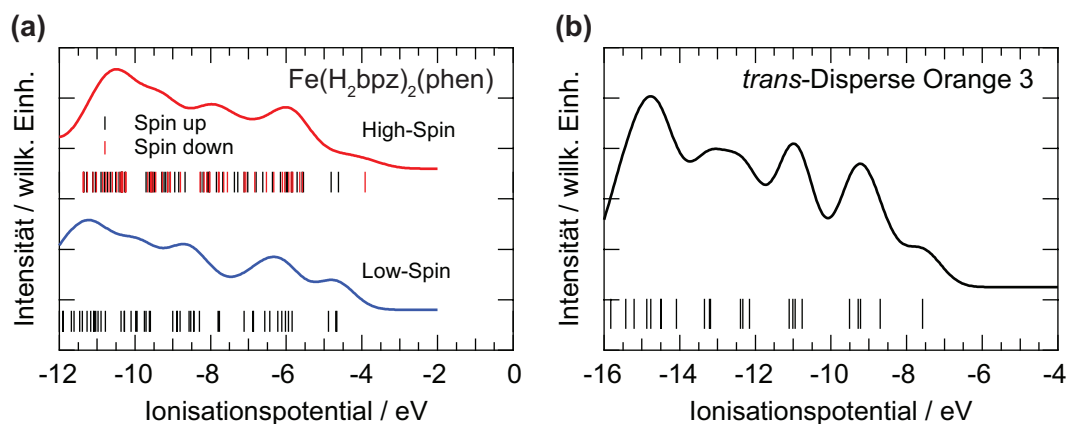


Abbildung 2.1: (a) Ergebnisse von Berechnungen zur elektronischen Struktur des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ -Moleküls unter Einbeziehung der Spinkonfiguration auf Basis der Dichtefunktionaltheorie. Die berechneten Energieniveaus sind als vertikale Linien gekennzeichnet, die Spektren wurden durch Zuweisung eines Gaußprofils mit einer Gaußbreite von 700 meV und einheitlicher Intensität zu jedem Energieniveau erzeugt. (b) Berechnung der elektronischen Struktur des Azobenzol-Derivats Disperse Orange 3 im *trans*-Zustand auf Basis der OVGf-Näherung [46,48]. Vertikale Linien markieren die Position der berechneten Ionisationsenergien. Das Spektrum wurde wie bereits in (a) beschrieben berechnet.

Energieniveaus ein Beispielspektrum zu erhalten, wurde jedem Orbital ein Gaußprofil einheitlicher Intensität und Breite zugewiesen.

Die störungstheoretische Berechnung der elektronischen Struktur von Einzelmolekülen ist ebenfalls möglich. Insbesondere die Beschreibung von Ionisationsprozessen wird erfolgreich mit dem *Outer-valence Green's function* (OVGF)-Ansatz durchgeführt [47]. Ausgehend von der Ein-Elektron-Greenfunktion wird hier der Selbstenergiebeitrag bis zur dritten Ordnung in der Störungstheorie berechnet und Korrekturen durch weitere Ordnungen mit einem Zusatz-Term genähert. Das Verfahren erlaubt eine gute Beschreibung von schwach gebundenen Valenzelektronen, die im Quasiteilchenbild behandelt werden können. Auf stark gebundene Rumpfelektronen ist diese Methode nicht anwendbar. Ein Beispiel ist anhand des Azobenzol-Derivats Disperse Orange 3 in Abb. 2.1 (b) gezeigt. Die Ionisationspotentiale wurden in diesem Fall mit dem OVGf-Verfahren und einem TZVP-Basisfunktionensatz für den *trans*-Zustand des Moleküls berechnet [46,48].

Elektronische Struktur von Festkörpern

In kristallinen Festkörpern können Atompositionen und Elektronendichten in der Regel mit periodischen Gesetzmäßigkeiten beschrieben werden. Das effektive Potential ist daher translationsinvariant gegenüber der Periodizität des Kristalls und damit gilt dies auch für den Hamiltonoperator des Systems. Es können damit für die Wellenfunktion Lösungen der Form

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

formuliert werden [49], wobei $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ die Periodizität des Kristallgitters aufweist (*Bloch-Theorem*). Die Periodizität führt mit einem quasi-kontinuierlichen Wellenvektor \mathbf{k} auch

zum Entstehen von Bereichen mit erlaubten Werten von Eigenzuständen des Hamiltonoperators und Abschnitten, die keine gültigen Lösungen aufweisen. Dies erklärt die Existenz von sog. *Energiebändern* und *Bandlücken* in der elektronischen Struktur von kristallinen Festkörpern. Zudem ist der Wellenvektor \mathbf{k} periodisch mit jedem reziproken Gittervektor \mathbf{G} , was zur Bragg-Streuung an den Grenzflächen der Einheitszelle im reziproken Raum führt, der *Brillouin-Zone*. Eine weitere Besonderheit von Festkörpern ist der Symmetriebrech an der Oberfläche des Kristalls. Dies ist zugleich eine Unstetigkeit des periodischen Potentials und führt zu Lösungen der Schrödingergleichung, die innerhalb der zuvor "verbotenen" Energiebereiche, also innerhalb der Bandlücke im Impulsraum liegen können. Darüber hinaus wird die Wahrscheinlichkeitsamplitude dieser Zustände sowohl ins Vakuum als auch in den Kristall hinein exponentiell gedämpft, so dass sie nur an der Oberfläche existieren können. Diese *Oberflächenzustände* reagieren sehr empfindlich auf Adsorbate auf der Kristalloberfläche und können als ein Maß für Verunreinigungen und Defekte auf der Oberfläche eines Kristalls herangezogen werden. Liegen die Lösungen von oberflächenlokalisierten Zuständen im Bereich von erlaubten Energiebändern und tragen so zu deren spektralem Gewicht bei, wird dies als *Oberflächenresonanz* bezeichnet.

Die Periodizität erlaubt es, weitere Vereinfachungen für die Wellenfunktionen durchzuführen. So kann angenommen werden, dass der Potentialverlauf in der Nähe der Atomrümpfe kugelsymmetrisch ist und in den Bereichen zwischen den Atomen konstant. Zunächst wird nun angenommen, dass jede Blochfunktion $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ als Summe von *Basisfunktionen* geschrieben werden kann, die invariant gegen Translation um reziproke Gittervektoren \mathbf{G}_m sind:

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}^{\text{APW}}(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Dieses Vorgehen wird daher als *Augmented plane wave*(APW)-Methode bezeichnet. Analog zum Potential können auch die Lösungsansätze in die Bereiche innerhalb eines Radius S nahe des Atomrumpfes und den Zwischenraum der Atome aufgespalten werden:

$$\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}^{\text{APW}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}), & r > S, \\ \sum_{L_s} C_{L_s}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \psi_{L_s}(\varepsilon, \mathbf{r}), & r < S. \end{cases} \quad (2.11)$$

Damit ergeben sich ebene Wellen für die Atomzwischenräume und kugelsymmetrische Lösungen bei den Atomrümpfen. Die Randbedingungen an den Kugelbereichen der Atomrümpfe reichen dabei aus, um das Verhalten der Ladungsträger zu beschreiben. In der *Muffin-tin orbital*(MTO)-Methode wird ebenfalls der Ansatz einer Aufspaltung des Potentials und der Lösungsfunktionen verfolgt. Zusätzlich wird hier die Minimierung der Zahl der Basisfunktionen angestrebt, um den Aufwand der Berechnungen zu reduzieren. Die Form der Lösungen an den Atomrümpfen wird zudem so gewählt, dass eine begrenzte Wechselwirkung zwischen den Atomen möglich ist.

Ein großer Vorteil der APW- und MTO-Methode liegt in der Möglichkeit, die Ansätze für die Basisfunktionen innerhalb der Sphären S als Linearkombinationen der Wellenfunktion ψ_{L_s} und ihrer Energieableitung $\dot{\psi}_{L_s}$ zu schreiben. In diesen *linearisierten* Ansätzen wird das Potential innerhalb der Bereiche der Atomrümpfe energieunabhängig und das Vielteilchenproblem in seiner Form einfacher lösbar. Die LAPW- und LMTO-Verfahren erlauben die Beschreibung der Bandstrukturen einer großen Bandbreite von Materialien.

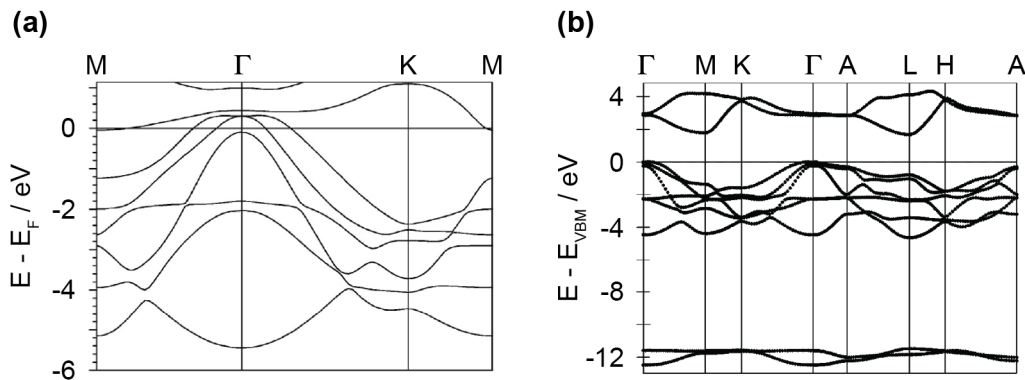


Abbildung 2.2: (a) Ergebnis Bandstruktur-Berechnung für das Semimetal $1T\text{-TiTe}_2$ mit einer LDA-basierten Methode [50]. Die Hochsymmetriepunkte sind eingezeichnet. (b) Berechnete Bandstruktur des Halbleiters $1T\text{-HfS}_2$ nach dem LMTO-Verfahren [51]. Das Valenzbandmaximum (VBM) wurde als Nullpunkt der Energieachse gewählt.

Beispiele für berechnete Bandstrukturen sind in Abb. 2.2 für das schichtartige Semimetal $1T\text{-TiTe}_2$ und den Halbleiter $1T\text{-HfS}_2$ gezeigt.

2.2 Organische Adsorbate auf Oberflächen

Die Effekte bei Kontakt von Einzelatomen und -molekülen mit einer atomar reinen Festkörperoberfläche sind bei der Funktionalisierung von Oberflächen von entscheidender Bedeutung. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über das Wachstum von Adsorbatschichten auf einer Substratoberfläche und die Auswirkungen auf die elektronische Struktur gegeben.

Nach einem Modell für das Schichtwachstum auf Oberflächen geht ein Atom oder Molekül in der Nähe der Oberfläche zunächst in einen Zwischenzustand über, aus dem es mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auf der Oberfläche adsorbieren kann [52]. Die Wahrscheinlichkeiten p_1 für Adsorption neben bereits besetzten Position unterscheidet sich dabei in der Regel von der Wahrscheinlichkeit p_2 für Adsorption auf freien Gitterplätzen. Zudem kann das Atom oder Molekül mit einer Wahrscheinlichkeit p_3 wieder ins Vakuum übergehen. Es besteht auch die Möglichkeit, dass ein bereits adsorbiertes Molekül sich wieder von der Oberfläche löst (p_D). Dies wird in Abb. 2.3 (a) verdeutlicht. Ein Fremdatom oder -molekül, das auf der Oberfläche adsorbiert, befindet sich zunächst in einem schwach gebundenen Zustand, der im Wesentlichen auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beruht. Dieser Vorgang wird als *Physisorption* bezeichnet. In der Regel können Fremdatome in diesem Zustand noch über die Oberfläche diffundieren, was jedoch durch eine Verringerung der Substrattemperatur unterbunden werden kann. Aus dem physisorbierten Zustand kann Adsorbatmaterial in einen deutlich stärker gebundenen Zustand übergehen, bei dem sich chemische Bindungen zwischen Adsorbat und Substratoberfläche ausbilden. Daher wird dieser Fall als *Chemisorption* bezeichnet. Bei Festkörperoberflächen hängen die Wahrscheinlichkeiten für Adsorption und Desorption sehr stark von der Oberflächenenergie ab, für die auch die Zahl der nicht abgesättigten chemischen Bindungen an der jeweiligen Kristalloberfläche entscheidend ist. So sind die Atome an der (111)-Oberfläche

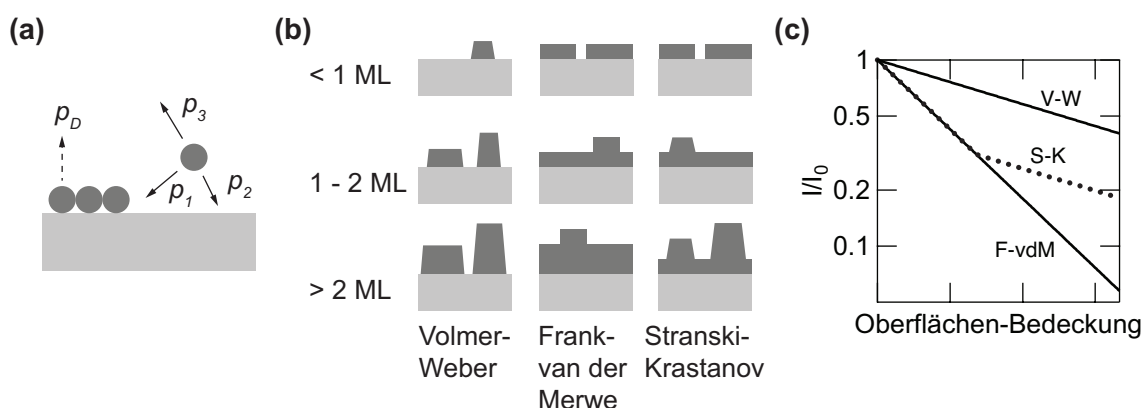


Abbildung 2.3: **(a)** Illustration eines Atoms oder Moleküls in einem Zwischenzustand nahe der Substratoberfläche. Wahrscheinlichkeiten für verschiedene Adsorptions- und Desorptionsprozesse sind angedeutet [52]. **(b)** Schematische Darstellung einer Seitenansicht von dreidimensionalem Inselwachstum (*Volmer-Weber*), Lagenwachstum (*Frank-van der Merwe*) und einer Kombination der beiden vorangegangenen Fälle (*Stranski-Krastanov-Wachstum*) [53]. **(c)** Beispiel einer Entwicklung der Substratintensität z.B. des Signals eines Rumpfniveaus in der Photoelektronenspektroskopie bei zunehmender Oberflächen-Bedeckung für die drei Wachstumsmodi.

eines Kristalls mit fcc^1 -Gitter hexagonal dichtest gepackt und maximieren damit die Bindungsmöglichkeiten zu den nächsten Nachbaratomen. Die Oberflächenenergie ist daher für die [111]-Orientierung am niedrigsten. Oberflächen-Rekonstruktionen und -Relaxationen können zu einer weiteren Minimierung der Oberflächenenergie beitragen. Darüber hinaus beeinflusst auch die Bedeckung des Substrates mit Fremdmaterial sowie die Temperaturen von Substrat und Adsorbat das weitere Schichtwachstum. Werden diese Einflüsse berücksichtigt, kann aus den verschiedenen Wahrscheinlichkeiten für Adsorption aus dem Zwischenzustand ein *Haftkoeffizient* definiert werden, der sich aus den Adsorptionsraten an verschiedenen Positionen sowie der Desorptionsrate ergibt.

Abhängig von der relativen Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat, sowie der Adsorbatatome oder -moleküle untereinander unterscheiden sich die Wachstumsmodi des Adsorbatmaterials [54]. Geordnetes Lagenwachstum (auch *Frank-van der Merwe-Wachstum*) spricht z.B. dafür, dass Adsorbatmaterial gut an die Substratoberfläche binden kann und nach Adsorption nur eine vergleichsweise kleine freie Diffusionsweglänge aufweist und gleichzeitig die Wechselwirkungen des Adsorbates untereinander eher schwach sind. Daher werden bevorzugt freie Positionen auf dem Substrat besetzt, bevor das Wachstum einer zweiten Schicht beginnt. Der entgegengesetzte Grenzfall sind schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat, während die Bindung der Adsorbatteilchen untereinander im Vergleich dazu stark ist. In diesem Fall adsorbieren Fremdatome und -moleküle bevorzugt in der Nähe von bereits vorhandenen Inseln (*Volmer-Weber-Wachstum*), deren Ausdehnung senkrecht zur Oberfläche schnell zunehmen kann, während die Bedeckung der Substratoberfläche weniger gleichmäßig stattfindet als beim Lagenwachstum. Zudem treten Kombinationen dieser beiden Grenzfälle auf, bei denen zunächst die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat dominiert

¹Face-centered cubic, kubisch flächenzentriert

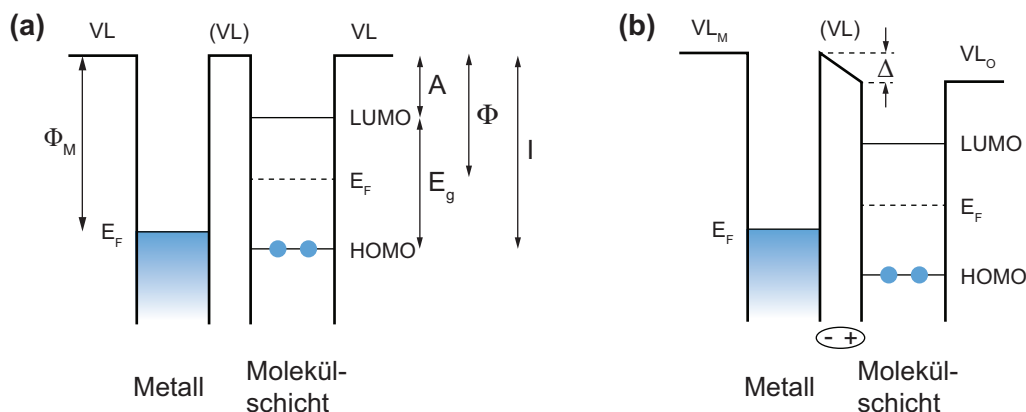


Abbildung 2.4: Elektronische Struktur bei Kontakt eines Metalls mit einem organischen Festkörper. **(a)** Ohne Wechselwirkung beider Materialien. Ebenfalls eingezeichnet sind die Austrittsarbeiten Φ , die Elektronenaffinität A und die Ionisationsenergie I und Bandlücke E_g des organischen Halbleiters. **(b)** Mit Ausbildung einer Diploschicht an der Grenzfläche, die zu einer Verschiebung des VL führt (nach [56]).

und Lagenwachstum beobachtet wird, das jedoch ab einer kritischen Schichtdicke, bei der eine hinreichende Entkopplung vom Substrat erreicht ist, in Inselwachstum übergeht (*Stranski-Krastanov-Wachstum*) [53]. Die verschiedenen Wachstumsmodi sind in Abb. 2.3 (b) schematisch dargestellt.

Im Experiment können diese Wachstumsmodi z.B. mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS²) bestimmt werden. Dabei wird die Intensität eines Rumpfniveaus im Photoelektronenspektrum des Substrates für zunehmende Depositionszeiten untersucht. Die Intensität nimmt in der Regel linear mit zunehmender Depositionszeit ab, wobei sich die Steigungen des linearen Zusammenhangs für Insel- und Lagenwachstum unterscheiden. Bei *Stranski-Krastanov-Wachstum* wird bei der kritischen Schichtdicke ein charakteristischer „Knick“ in der Intensitätsabnahme beobachtet, der den Übergang von Lagen- zu Inselwachstum markiert [54] (s. Abb. 2.3 (c)).

In dieser Arbeit ist zudem der Einfluss von Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen auf die elektronische Struktur der beteiligten Materialien wichtig. Hier ist zunächst die Feststellung wichtig, dass adsorbierte organische Moleküle untereinander meist nur über schwache van der Waals-artige Kräfte wechselwirken. Daher bleiben die Elektronen meist bei den Molekülen lokalisiert, und es bilden sich keine elektronischen Bänder in den Adsorbatschichten aus [55]. Bei Kontakt eines metallischen mit einem organischen Festkörper wird davon ausgegangen, dass sich an der Grenzfläche eine Dipolschicht ausbildet, um den Unterschied der *Vakuum-Niveaus* (VL^3) beider Materialien auszugleichen. Das Vakuum-Niveau ist als Energie definiert, die ein ruhendes Elektron im Vakuum in unendlichem Abstand von der Festkörperoberfläche besitzt. Experimentell ist dies jedoch nicht zugänglich, sondern lediglich das Vakuum-Niveau eines ruhenden Elektrons direkt vor der Oberfläche eines Festkörpers [57]. Die Auswirkungen dieser Dipolschicht sind in Abb. 2.4 anhand von zwei Energieschemata verdeutlicht. Abb. 2.4 (a) zeigt den

²X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

³Vacuum level, Vakuum-Niveau

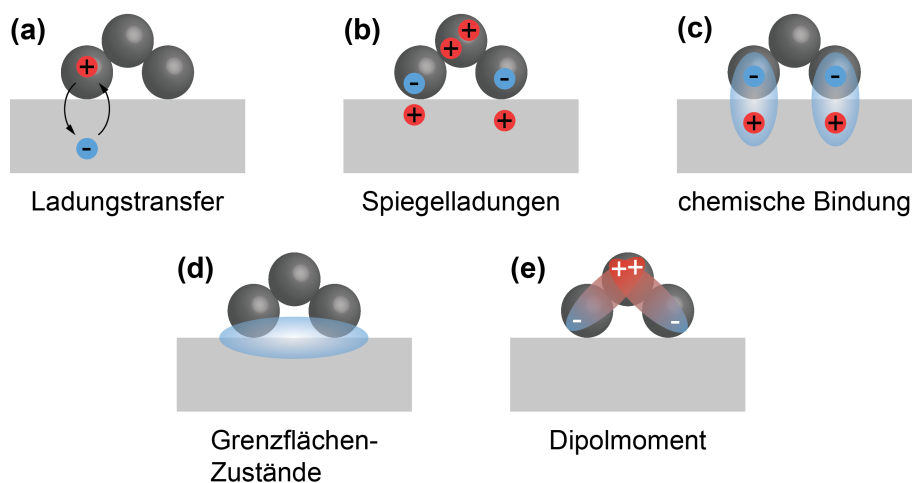


Abbildung 2.5: Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen Adsorbat und Substrat, die Einfluss auf die Dipolschicht an der Grenzfläche haben: (a) Ladungstransfer zwischen adsorbierten Molekülen und Substrat. (b) Ladungsverteilungen im Adsorbat, welche die Bildung von Spiegelladungen in metallischen Substraten zur Folge haben. (c) Chemische Bindung. (d) Ausbildung von neuen Zuständen an der Grenzfläche, welche etwaige Ladungsverteilungen in Adsorbat und Substrat voneinander abschirmen. (e) Adsorption von Molekülen mit einem permanenten Dipolmoment (nach [56]).

idealen Fall eines Metalls im Kontakt mit einem organischen Festkörper, in dem sich die Vakuum-Niveaus beider Systeme angleichen. In realen Systemen führt jedoch die Ausbildung der Dipolschicht zu einer Energiedifferenz Δ zwischen den Vakuumniveaus V_{L_M} des Metalls und V_{L_O} des organischen Materials. Eine solche Verschiebung des VL hat eine Änderung der Austrittsarbeit des Gesamtsystems zur Folge [57] was z.B. mit Photoelektronenspektroskopie untersucht werden kann. Diese Bedingungen sind in Abb. 2.4 (b) gezeigt. Die *Ionisationsenergie* (Abstand von HOMO⁴ und VL) des Gesamtsystems kann aus kombinierten Messungen des Valenzbandes und der Austrittsarbeit einer Probe ermittelt werden. Ist die Bandlücke bekannt, kann auch die *Elektronenaffinität* A (Abstand des LUMO⁵ zum VL) ermittelt werden. Der Vergleich der Elektronenaffinitäten von Substrat und Adsorbat gibt Auskunft darüber, in welcher Richtung an der Grenzschicht ein Ladungstransfer stattfinden kann.

Das Beispielsystem in Abb. 2.4 (b) befindet sich jedoch nicht im elektronischen Gleichgewicht, da die Fermi-Niveaus in beiden Materialien nicht auf gleicher Höhe liegen. Dies kann durch eine Bandverbiegung in der organischen Adsorbatschicht erreicht werden. Allerdings tritt dieser Fall nur ein, wenn genügend freie Ladungsträger für eine Umverteilung an der Grenzschicht zur Verfügung stehen [58], was für viele Materialien dieser Art nicht gegeben ist.

Die Dipolschicht an der Grenzfläche kann durch verschiedene Wechselwirkungen entstehen [56]. Einige dieser Möglichkeiten sind in Abb. 2.5 dargestellt. So kann Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat stattfinden, dessen Richtung von der Lage beider Vakuum-Niveaus zueinander abhängt. Weiterhin kann die Wechselwirkung mit

⁴Highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital

⁵Lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

der Oberfläche (oder auch der Messprozess selbst [59]) zu einer Separation von Ladungen in der Adsorbatschicht führen, wodurch bei metallischen Substraten Spiegelladungen induziert werden. Kovalente Bindungen zwischen Substrat und Adsorbat haben ebenfalls einen starken Einfluss auf die elektronische Struktur und können zu Verschiebungen der Bindungsenergien von elektronischen Zuständen oder dem Auftreten neuer Zustände führen. Eine vergleichsweise schwache Verschiebung des VL wird beobachtet, wenn neue Zustände an der Grenzfläche auftreten, die Ladungsverteilungen in Adsorbat und Substrat gegeneinander abschirmen. Darüber hinaus haben Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment meist einen starken Einfluss auf die Dipol-Wechselwirkungen an der Oberfläche, ohne direkt Spiegelladungen zu induzieren. Die Modifikation der Dipolschicht bewirkt eine Energiebarriere, die als Verschiebung des VL beobachtet werden kann.

3 Methoden

Eine wichtige Methode, um die elektronische Struktur von Festkörpern zu untersuchen, insbesondere an Oberflächen, ist die Photoelektronenspektroskopie (PES¹). Sie erlaubt den direkten Zugriff auf die Bandstruktur von Festkörpern und hat sich Dank großer technischer Fortschritte in den letzten Jahrzehnten zu einer Standardmethode der Probencharakterisierung entwickelt. Ihre Oberflächenempfindlichkeit macht die PES zu einer Methode, die gut geeignet ist, um Adsorbate zu untersuchen, da das Signal des Substrates schon bei geringen Schichtdicken von Fremdmaterial stark abnimmt. Für PES-Messungen können von Labor-Plasma- und Laserquellen bis hin zu energetisch durchstimmbaren Strahlungsquellen an Speicherringen verschiedene Möglichkeiten als Strahlungsquellen genutzt werden.

Informationen über die Geometrie adsorbierter Moleküle lassen sich mit der verwandten Technik der Röntgenabsorptionsspektroskopie erlangen. Diese Methode erlaubt es z.B., die Gitterkonstanten an der Oberfläche zu bestimmen. Im Energiebereich von weniger als 100 eV über die elementcharakteristischen Absorptionskanten hinaus wird eine Feinstruktur beobachtet, die im Wesentlichen auf Anregungen in unbesetzte Molekülorbitale und daraus resultierende Relaxationsprozesse zurückgeht. Daher wird diese Technik auch als Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS²) bezeichnet. Polarisationsabhängige Messungen dieser Feinstruktur lassen Rückschlüsse auf die Symmetrie unbesetzter Molekülorbitale relativ zur Substratoberfläche zu, woraus die Ausrichtung adsorbierter Moleküle bestimmt werden kann. Eine elementare Notwendigkeit für NEXAFS ist intensive, monochromatische Röntgenstrahlung, die über einen weiten Energiebereich durchstimmbare sein muss. Daher können diese Untersuchungen nur an Synchrotron-Strahlungsquellen durchgeführt werden.

Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen von PES und NEXAFS in den Abschnitten 3.1 und 3.2 erläutert. Auf die Funktionsweise von Photoelektronenspektrometern wird in Abschnitt 3.3 eingegangen, Abschnitt 3.4 behandelt die Grundzüge der benötigten Strahlungsquellen.

3.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Methode der PES geht auf Untersuchungen des photoelektrischen Effekts zurück [60, 61], sowie dessen theoretische Beschreibung [62]. Seit den ersten Experimenten hat sie sich zu einer wichtigen Methode zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Festkörpern entwickelt. Es werden dabei monochromatische Photonen einer bekannten Energie $h\nu_{\text{ph}}$ auf eine Probe eingestrahlt. Wenn diese Energie ausreicht, um die Austrittsarbeit der

¹Photoelektronenspektroskopie

²*Near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy*, Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur-Spektroskopie

Probe und die Bindungsenergie der Elektronen zu überwinden, können diese die Probe verlassen. Für die kinetische Energie dieser Photoelektronen gilt damit [62]

$$E_{\text{kin}} = h\nu_{\text{Ph}} - E_{\text{B}} - \Phi, \quad (3.1)$$

mit der Bindungsenergie der Elektronen E_{B} und der Austrittsarbeit der Probe Φ .

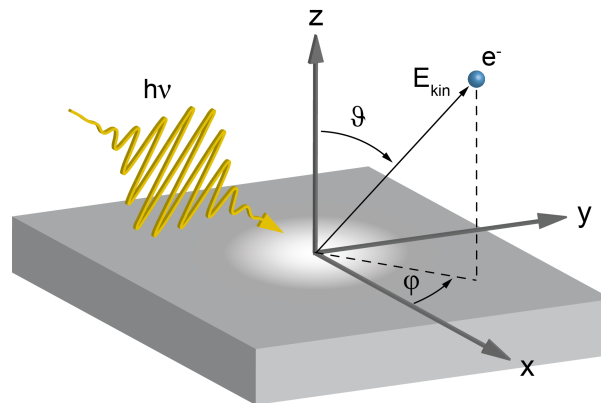


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des winkelaufgelösten Photoemissionsprozesses. Photonen der Energie $h\nu$ treffen auf eine Probe und lösen nach Gleichung (3.1) Photoelektronen mit einer kinetischen Energie E_{kin} aus, welche die Probe unter dem Emissionswinkel ϑ und dem Azimutalwinkel φ verlassen.

Neben der kinetischen Energie sind der Emissionswinkel ϑ und der Azimutalwinkel φ , unter denen die Elektronen die Probe verlassen, wichtige Größen, um die elektronische Struktur einer Probe vollständig beschreiben zu können. Sie ermöglichen es, den Impuls der Elektronen im Festkörper zu berechnen. Daher wird in der winkelaufauflösenden PES die Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie, der Anregungsenergie und der Emissionswinkel gemessen. Der Emissionsprozess ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Das sogenannte Drei-Stufen-Modell [63, 64] des Photoemissionsprozesses erlaubt eine anschauliche Verknüpfung des Photostromes mit der elektronischen Struktur der Probe. Zwar stellt es eine starke Vereinfachung dar und berücksichtigt z.B. keine Vielteilcheneffekte, reproduziert jedoch anschaulich die grundlegenden Aspekte der Emission von Photoelektronen. Dem Modell liegt die Annahme zugrunde, dass der Photoabsorptionsprozess sehr schnell abläuft und der Endzustand des Elektrons als unabhängig vom zurückbleibenden $(N - 1)$ -Elektronen-System betrachtet werden kann (Sudden-Näherung [65]).

Wie in Abb. 3.2 dargestellt, wird der Photoemissionsprozess in diesem Modell in drei aufeinanderfolgende Schritte unterteilt:

1. Anregung des Elektrons in der Probe
2. Transport des Elektrons an die Probenoberfläche
3. Streuung des Elektrons an der Oberfläche und Übergang ins Vakuum

Bei der **Anregung des Elektrons in der Probe** interagiert ein Elektron im Festkörper mit einer einfallenden elektromagnetischen Welle, die mit dem Vektorpotential \mathbf{A} beschrieben wird. Dieses Problem wird quantenmechanisch in der Störungstheorie erster Ordnung

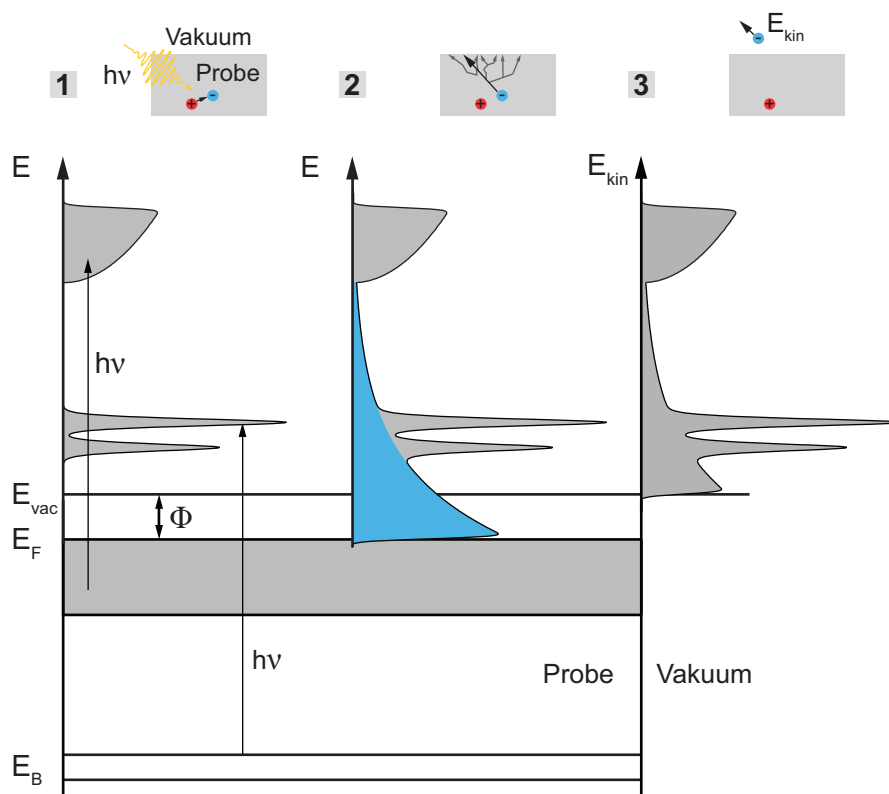


Abbildung 3.2: Drei-Stufen-Modell des Photoemissionsprozesses: (1) Absorption eines Photons durch ein Elektron und Anregung dieses Elektrons von einem Anfangs- in einen Endzustand. (2) Propagation des Elektrons zur Probenoberfläche und inelastische Streuung im Festkörper, was zur Entstehung eines Untergrundes von Sekundärelektronen führt (blau eingefärbt). (3) Durchtritt des Elektrons durch die Probenoberfläche und Übergang ins Vakuum (nach [64]).

betrachtet. Werden in der Dipol-Näherung Multi-Photonen-Prozessen und die Variation des Anregungsfeldes auf der Längenskala des angeregten Atoms vernachlässigt, hat der Störanteil des Hamiltonoperators die Form

$$\hat{H}_{\text{Ph}} = -\frac{e_0}{m_e c} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}), \quad (3.2)$$

mit der Elementarladung e_0 , der Elektronenmasse m_e , der Lichtgeschwindigkeit c und dem Impulsoperator \mathbf{p} des Elektrons. Die Übergangswahrscheinlichkeit P von einem besetzten Zustand $|i\rangle$ in einen unbesetzten Endzustand $|f\rangle$ mit den jeweiligen Energien E_i und E_f ist damit durch *Fermis Goldene Regel* gegeben:

$$P_{i \rightarrow f} \propto \left| \langle f | \hat{H}_{\text{Ph}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (3.3)$$

Das Matrixelement $\langle f | \hat{H}_{\text{Ph}} | i \rangle$ enthält dabei die Informationen über den Orbitalcharakter der beteiligten Zustände, sowie die Polarisation des einfallenden Lichtes. Die Deltafunktion stellt die Energieerhaltung sicher. Die Gesamtintensität der Photoanregung wird

daraus durch Summation über alle besetzten Anfangszustände $|i\rangle$ in der Probe und alle unbesetzten Endzustände $|f\rangle$ berechnet.

Der **Transport des Elektrons an die Probenoberfläche** stellt den zweiten Schritt in diesem Modell dar. Dabei werden die Elektronen z.B. an Gitterschwingungen (Phononen) und Elektronen anderer Kristallatome gestreut, was zur Verbreiterung spektraler Signaturen und zur Entstehung von Satelliten-Strukturen führt. Zudem entsteht durch inelastische Streuprozesse ein Untergrund von Sekundärelektronen bei niedrigen kinetischen Energien. Dies bedingt die sehr kleinen (abhängig von der kinetischen Energie zwischen ≈ 1 nm und ≈ 10 nm) mittleren freien Weglängen von Photoelektronen in Festkörpern [66], was die Photoelektronenspektroskopie zu einer sehr oberflächensensitiven Methode macht. Die energetische Lage der beobachteten Photoemissions-Linien werden durch die Streuprozesse jedoch nicht beeinflusst. Die kleinen freien Weglängen der Elektronen machen es notwendig, im Ultrahochvakuum (UHV³) zu arbeiten, da andernfalls die Photoelektronen den Analysator nicht erreichen können. Ebenso gilt es, eine Verunreinigung der Oberfläche mit Fremdmaterial zu vermeiden. Die Verwendung von sehr hohen Photonenenergien macht es jedoch möglich, auch tiefere Lagen einer Probe zu untersuchen und so z.B. die Grenzflächen zwischen Schichten verschiedener Materialien zu untersuchen [67].

Im dritten Schritt **tritt das Elektron durch die Probenoberfläche und geht ins Vakuum über**, wenn die Energie des Endzustandes E_f größer ist, als die Austrittsarbeit der Probe. Da der Übergang Probe – Vakuum zudem einen Bruch der Translationssymmetrie des Kristalls darstellt, wird das Elektron an der Oberfläche gestreut. Dies führt dazu, dass nur die Parallelkomponente $\mathbf{k}_{f\parallel}$ des Elektronenimpulses bis auf einen reziproken Gittervektor \mathbf{G}_{\parallel} erhalten wird. Für die Parallelkomponente gilt daher:

$$\mathbf{k}_{f\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \sin \vartheta \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

Die kinetische Energie und die Austrittswinkel werden im Experiment bestimmt, so dass diese Größe leicht berechnet werden kann. Der Betrag der Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche wird durch die gebrochene Translationssymmetrie verändert, kann jedoch unter der Annahme näherungsweise berechnet werden, dass freie-Elektronen-artige Endzustände im Kristall existieren, die lediglich durch ein *inneres Potential* V_0 gegen die Endzustände außerhalb der Probe verschoben sind:

$$|\mathbf{k}_{f\perp}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{\text{kin}} \cos^2 \vartheta + V_0)}. \quad (3.5)$$

Die Bindungsenergie von Elektronen im Festkörper kann nach Gleichung (3.1) zu

$$E_B = h\nu_{\text{Ph}} - E_{\text{kin}} - \Phi \quad (3.6)$$

bestimmt werden. Es wird dabei angenommen, dass die elektronische Struktur nicht von dem beim Photoemissionsprozess zurückbleibenden Photoloch beeinflusst wird (Koopmans-Theorem [68]).

Zwei wichtige Anwendungsgebiete der PES sind einerseits die winkelauflösende PES (ARPES⁴), wobei die Anregungsenergien meist im ultravioletten bis weichen Röntgen-

³Ultrahochvakuum

⁴Angle-resolved photoelectron spectroscopy, winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie

bereich ($\approx 5 \text{ eV} - 100 \text{ eV}$) liegen und die Photoelektronenintensität mit guter Energie- und Winkelauflösung gemessen wird, um die Bandstruktur einer Probe zu bestimmen. Wird auf die Winkelauflösung verzichtet, bezeichnet man die Methode auch als Ultraviolett-PES (UPS⁵). Die Verwendung von hohen Photonenenergien (mehrere 100 eV) wird als Röntgen-PES (XPS) bezeichnet. Diese Methode wird auch verwendet, um die chemische Zusammensetzung einer Probe anhand der Intensitäten von beobachteten Rumpfniveaus zu charakterisieren.

3.2 Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie

Mit Röntgenabsorptionsspektroskopie wird untersucht, wie stark Röntgenstrahlung einer bekannten Energie von einer Probe absorbiert wird. Dabei werden die Energie der einfallenden Strahlung und deren Polarisierung variiert. Insbesondere die Feinstruktur bei Photonenenergien bis etwa 50 eV oberhalb einer elementspezifischen Absorptionsschwelle enthält Informationen, aus denen die Geometrie adsorbierter Moleküle bestimmt werden kann [69]. Diese Technik wird daher als Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) bezeichnet. Da bei diesen Untersuchungen intensive, monochromatische Röntgenstrahlung variabler Energie und Polarisierung benötigt wird, bieten sich Synchrotronstrahlungsquellen für solche Messungen an.

Bei Betrachtung der von einer Probe absorbierten, monochromatischen Röntgenstrahlung, treten charakteristische Strukturen auf, sobald die Energie der Strahlung ausreicht, um Elektronen aus Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände anzuregen oder als Photoelektron zu emittieren. Die angesprochene Feinstruktur nahe der Absorptionskante kann Informationen über die Symmetrie unbesetzter Orbitale enthalten, was insbesondere bei adsorbierten Fremdmolekülen interessant ist. Solche Untersuchungen werden häufig in Transmissionsaufbauten durchgeführt, was jedoch sehr dünne Proben erfordert. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Ausbeute der von der Probe emittierten Elektronen zu messen.

Die Entstehung des NEXAFS-Signals ist stark vereinfacht in Abb. 3.3 dargestellt. Bei Absorption weicher Röntgenstrahlung der für einen Übergang entsprechenden Energie können Elektronen aus Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände angeregt werden und z.B. unter Emission von Auger-Elektronen relaxieren. Unbesetzte Energieniveaus unterhalb des VL erzeugen scharf begrenzte Resonanzen noch vor der Absorptionskante im NEXAFS-Signal. Diese gehen häufig auf antibindende, unbesetzte π -artige Molekülorbitale zurück und werden daher als π^* -Resonanzen bezeichnet. Im neutralen Molekül lägen auch diese Zustände oberhalb des VL, die Coulomb-Wechselwirkung mit dem Photoloch im Rumpfniveau sorgt jedoch für eine Energieabsenkung unterhalb des VL. Im Kontinuum oberhalb des VL werden breitere Resonanzen beobachtet, da die Elektronen hier in die Kontinuums-Zustände streuen können. Diese werden meist als σ^* -Resonanzen bezeichnet. Die Position der Absorptionskante selbst ist häufig als stufenartige Struktur im Signal zu erkennen.

Eine der wichtigsten Eigenschaften von NEXAFS ist die Polarisationsabhängigkeit einzelner Resonanzen. Dies wird am Beispiel von Benzol-Molekülen auf einer Ag(110)-Oberfläche deutlich [70] (siehe Abb. 3.3 (b)). Die Intensitäten der π^* - und σ^* -Strukturen

⁵Ultraviolet photoelectron spectroscopy, Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie

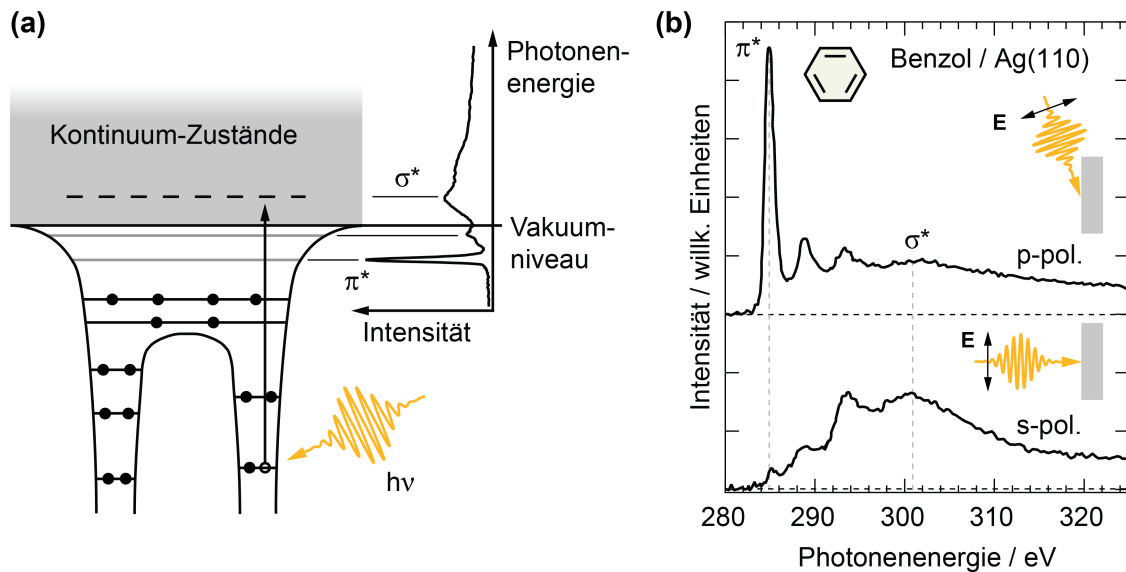


Abbildung 3.3: **(a)** Vereinfachte Darstellung der Energieabhängigkeit von NEXAFS im Schema eines zweiatomigen Moleküls. Elektronen können durch Anregung mit Röntgenstrahlung der entsprechenden Wellenlänge aus Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände unter- und oberhalb des VL angeregt werden. Durch Relaxation dieser angeregten Elektronen können z.B. Auger-Elektronen emittiert werden, die zusammen mit gestreuten Sekundär-Elektronen detektiert werden. **(b)** Polarisationsabhängigkeit von NEXAFS am Beispiel der C 1s-Absorptionskante von Benzol auf einer Ag(110)-Oberfläche [70]. Die Null-Linien der jeweiligen Spektren werden von unterbrochenen schwarzen Linien angedeutet, graue Linien markieren die Position ausgewählter Resonanzen.

variieren sehr stark in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der linear polarisierten Röntgenstrahlung. So ist die erste π^* -Resonanz bei nahezu senkrechter Orientierung des elektrischen Feldvektors \mathbf{E} relativ zur Probenoberfläche (parallel zur Oberflächennormale, p-Polarisation) sehr deutlich zu sehen, während sie bei parallelem Einfall (senkrecht zur Oberflächennormale, s-Polarisation) nahezu verschwindet. Dies spricht dafür, dass die Benzol-Moleküle fast vollständig planar auf der Oberfläche liegen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Elektronenausbeute in einem gängigen *Partial Electron Yield*-Aufbau (PEY⁶) gemessen, die den gesamten Elektronenfluss oberhalb einer bestimmten kinetischen Energie E_P detektiert. Der Grundaufbau eines solchen Detektors besteht meist aus mehreren Mikrokanalplatten (MCP⁷), die das Signal um mehrere Größenordnungen verstärken und einem davor angebrachten Metallgitter, an das eine Gegenspannung angelegt werden kann, wodurch die Einschränkung des Energiebereiches der detektierten Elektronen realisiert wird.

Die Zusammensetzung des NEXAFS-Signals bei verschiedenen Messmethoden wird in Abb. 3.4 skizziert. Werden alle von der Probe emittierten Elektronen detektiert, bezeichnet man dies als *Total Electron Yield*-Modus. Die inelastisch gestreuten, langsamen Elektronen haben dabei einen großen Anteil am Signal, weshalb sich dieses Verfahren

⁶Partial electron yield, partielle Elektronenausbeute

⁷Microchannel plate, Mikrokanalplatte

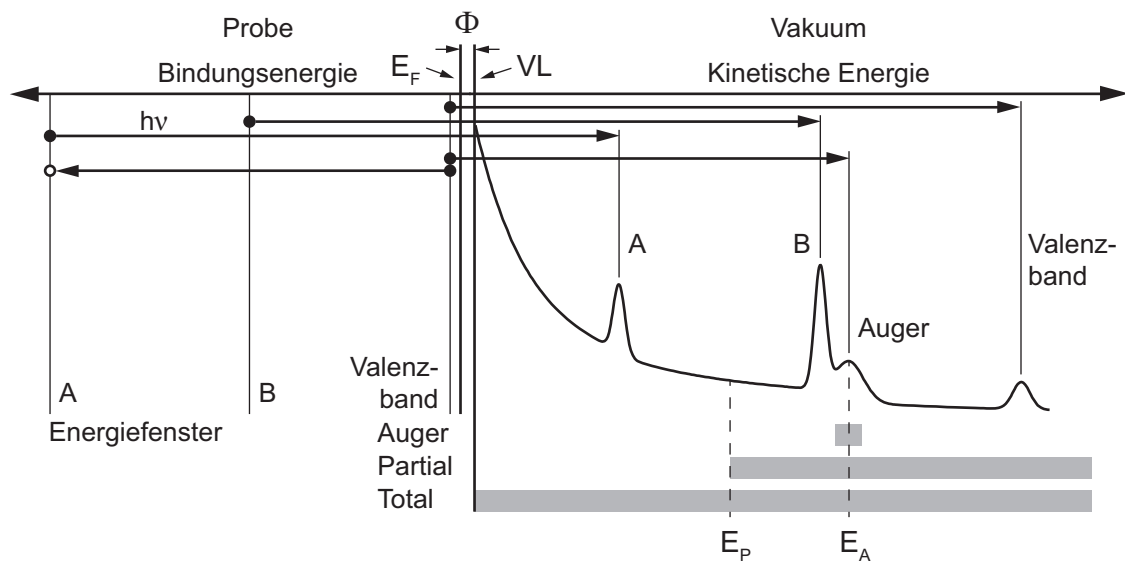


Abbildung 3.4: Übersicht der Energiebereiche bei *Auger*, *Partial* und *Total Electron Yield*-Methode für NEXAFS-Messungen. Anregungen aus verschiedenen Zuständen der Probe bei einer Photonenenergie von $h\nu$ (linke Seite) und ein Auger-Prozess sowie das resultierende Spektrum (rechte Seite) sind angedeutet. Die detektierten Energiebereiche in den verschiedenen Modi sind grau markiert (nach [69]).

eher für die Untersuchung von Volumeneigenschaften eignet. Das Signal besteht bei einem PEY-Aufbau hauptsächlich aus den Auger-Strukturen und Teilen deren inelastischen Untergrundes [71], da nur Elektronen oberhalb einer Energieschwelle E_P zur detektierten Intensität beitragen. Dieses Vorgehen reduziert den Sekundärelektronenuntergrund und erhöht die Adsorbatsensitivität, da durch geeignete Wahl einer Gegenspannung vermieden werden kann, dass weitere Photoemissionslinien des Substrates in das Energiefenster des Detektors gelangen. Prinzipiell kann bei der Relaxation statt eines Auger-Elektrons auch ein Fluoreszenz-Photon ausgesandt werden, allerdings sind in dieser Arbeit nur die C 1s- und N 1s Absorptionskanten relevant, bei denen die Auger-Ausbeute um mehr als zwei Größenordnungen überwiegt. Fluoreszenz-Prozesse sind erst bei höheren Kernladungszahlen relevant und werden im Folgenden daher nicht weiter betrachtet. Bei der *Auger Electron Yield*-Methode werden nur Elektronen in einem schmalen Energiefenster um eine spezifische Auger-Signatur mit der kinetischen Energie E_A gemessen (vgl. Abb. 3.4). In diesem Fall eignen sich z.B. moderne Halbkugelanalysatoren sehr gut, um die Energiefilterung zu realisieren. Dieser Modus ist sehr elementspezifisch und weist von den diskutierten Methoden die beste Adsorbatsensitivität auf. Bei einer sehr geringen Oberflächen-Bedeckung kann dies jedoch zu sehr niedrigen Zählraten und einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis führen.

Im Folgenden wird ein kleiner Überblick gegeben, wie die Adsorptionsgeometrie adsorbierter Fremdmoleküle aus der Polarisationsabhängigkeit der NEXAFS-Resonanzen bestimmt werden kann. Da in dieser Arbeit die Winkelinformation aus dem NEXAFS-Daten für Azobenzol nur aus den π^* -Resonanzen an der C 1s- bzw. N 1s-Kante ermittelt wurde, werden die Zusammenhänge zur Auswertung nur anhand von vektorartigen

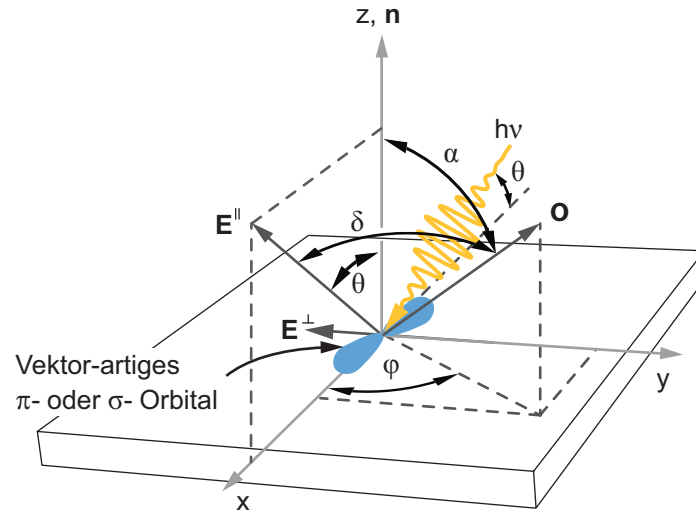


Abbildung 3.5: Schema eines vektorartigen Molekülorbitals mit der Orientierung \mathbf{O} im Koordinatensystem der Probenoberfläche (nach [69]). Die Ausrichtung wird durch die beiden Winkel α und φ definiert, der Einfallswinkel θ der Röntgenstrahlung ist so gewählt, dass die schwächere Komponente \mathbf{E}^\perp des elektrischen Feldes entlang der y -Achse zeigt und \mathbf{E}^\parallel in der (x,z) -Ebene liegt.

Orbitalen betrachtet, für die eine definierte Orientierung \mathbf{O} angenommen werden kann.

In Abb. 3.5 ist schematisch dargestellt, wie die Orientierung eines vektorartigen Orbitals unter Einfall von Röntgenstrahlung relativ zur Oberflächennormale \mathbf{n} beschrieben werden kann. So wird \mathbf{O} von den Winkeln α und φ bestimmt, die Röntgenstrahlung fällt unter dem Winkel θ ein. Um den Zusammenhang der Absorptionsintensität zu bestimmen, wird zunächst von Fermis Goldener Regel ausgegangen, mit welcher aus der Dipol-Näherung und der Beschränkung auf stark gebundene Rumpfniveaus der Wirkungsquerschnitt für Röntgenabsorption hergeleitet werden kann [72]. Beim allgemeinsten Fall elliptisch polarisierter Röntgenstrahlung gilt für die Absorptionsintensität I :

$$I_{if} \propto \frac{1}{|\mathbf{E}|^2} |\langle f | \mathbf{E} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 . \quad (3.7)$$

Hier ist \mathbf{E} der elektrische Feldvektor, \mathbf{p} der Impulsoperator, $|i\rangle$ ein $1s$ -Anfangszustand und $|f\rangle$ das Molekülorbital des Endzustandes. Um die ausführlichere Schreibweise zu vereinfachen, wird ein Polarisationsfaktor P eingeführt [73]:

$$P = \frac{|\mathbf{E}^\parallel|^2}{|\mathbf{E}^\parallel|^2 + |\mathbf{E}^\perp|^2} , \quad (3.8)$$

der die Komponenten des elektrischen Feldvektors \mathbf{E} parallel und senkrecht zur Ringebene des Speicherrings enthält. P liegt im hier relevanten Energiebereich für Ablenkumagnete meist zwischen 0.8 – 0.9 und für Undulatoren mit linear polarisiertem Licht sehr nahe bei 1 [73]. Mit diesem Ausdruck kann die Gesamtintensität als

$$I_{if} \propto P \left| \langle f | \mathbf{e}^\parallel \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2 + (1 - P) \left| \langle f | \mathbf{e}^\perp \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2 \quad (3.9)$$

geschrieben werden. Dabei sind \mathbf{e}^{\parallel} und \mathbf{e}^{\perp} die Einheitsvektoren des elektrischen Feldes parallel und senkrecht zur Umlaufebene der Elektronen. Wird zusätzlich angenommen, dass die Wellenfunktion des Endzustandes nur aus Linearkombinationen von s - und p -Orbitalen besteht und die Röntgenstrahlung linear entlang des Einheitsfeldvektors \mathbf{e} polarisiert ist, kann das Übergangsmatrixelement in Abhängigkeit des Winkels δ zwischen \mathbf{e} und \mathbf{O} geschrieben werden [69]. Damit gilt im Falle eines vektorartigen Orbitals [74]:

$$|\mathbf{e} \langle f | \mathbf{p} | i \rangle|_v^2 \propto I_v = \cos^2 \delta. \quad (3.10)$$

Unter Berücksichtigung des in Abb. 3.5 eingeführten Koordinatensystems, in dem \mathbf{E}^{\parallel} in einer Ebene senkrecht zur Probenoberfläche liegt, \mathbf{E}^{\perp} entlang der y -Achse orientiert ist [75] und wenn die Polarisation nicht durch die Oberfläche verändert wird, kann Gleichung (3.9) zu

$$I_v = A \left[P I_v^{\parallel} + (1 - P) I_v^{\perp} \right] \quad (3.11)$$

vereinfacht werden. Die Konstante A enthält die winkelintegrierte Gesamtintensität. Durch die Annahme eines Substrates mit drei- oder höherzähliger Symmetrie (was für alle in dieser Arbeit verwendeten Substrate erfüllt ist) verschwindet die Abhängigkeit vom azimutalen Winkel φ und weitere Umformungen der Winkelrelationen [69] des gewählten Koordinatensystems führen für beide Komponenten zu:

$$\begin{aligned} I_v^{\parallel} &= \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \alpha, \\ I_v^{\perp} &= \frac{1}{2} \sin^2 \alpha. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Mit diesen Zusammenhängen kann gezeigt werden, dass die winkelabhängigen Terme bei perfekter linearer Polarisation der Röntgenstrahlung für einen "magischen Winkel" von 54.7° zur Oberflächennormale verschwinden. Bei diesem Verkippungswinkel kann daher keine Unterscheidung mehr zu einer weitgehend ungeordneten Orientierung adsorbierter Moleküle getroffen werden. Einsetzen der Ausdrücke aus (3.12) in Gleichung (3.11) führt zu einer Abhängigkeit aus dem Einfallswinkel θ der Röntgenstrahlung und dem Verkippungswinkel α des Molekülorbitals:

$$I_v = A \left[P \cos^2 \theta \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha \right) + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \right]. \quad (3.13)$$

Bei geschickter Wahl des experimentellen Aufbaus kann θ direkt aus den eingestellten Parametern entnommen werden, so dass der Verkippungswinkel α aus dem Vergleich von Messungen bei verschiedenen Einfallswinkeln mit dem erwarteten Intensitätsverlauf einzelner NEXAFS-Resonanzen bestimmt werden kann.

Die Abhängigkeit der Intensität vom Einfallswinkel θ nach Gleichung (3.13) ist in Abb. 3.6 für verschiedene Verkippungswinkel α gezeigt. Die Kurven wurden für $P = 0.91$ berechnet, da alle in dieser Arbeit gezeigten NEXAFS-Untersuchungen am HE-SGM Strahlrohr am BESSY II-Elektronenspeicherring in Berlin durchgeführt wurden und der Polarisationsfaktor dort an einer HOPG⁸-Probe auf diesen Wert bestimmt wurde [76]. Um die Orientierung von adsorbierten Molekülen bzw. die der unbesetzten Orbitale zu

⁸Highly oriented pyrolytic graphite, hochgeordnetes pyrolytisches Graphit

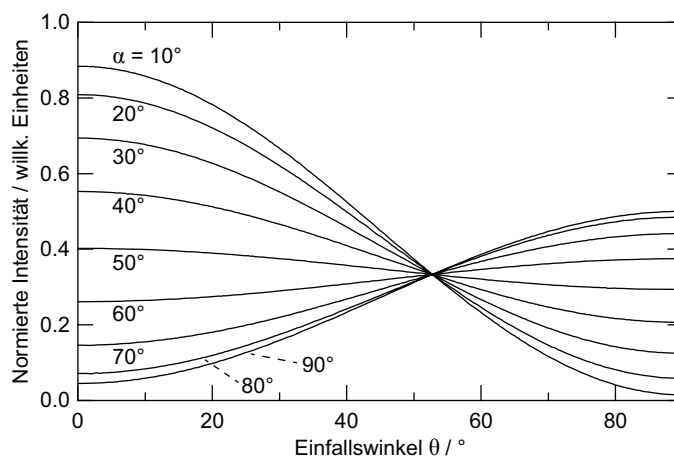


Abbildung 3.6: Intensitätsverläufe von vektorartigen Orbitalen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ der linear polarisierten Röntgenstrahlung für verschiedene Verkippungswinkel α nach Gleichung (3.13) mit $P = 0.91$. Die Kurven schneiden sich beim "magischen Winkel" von 54.7° .

bestimmen, müssen NEXAFS-Messungen bei verschiedenen Einfallswinkel der polarisierten Röntgenstrahlung vorgenommen werden. Diese Rohdaten müssen zunächst um spektrale Signaturen korrigiert werden, die durch das Substrat und die Transmissions-Charakteristika des Strahlrohr-Monochromators bedingt sind (Details dazu siehe [69], Kapitel 5.5). Darüber hinaus hängt die Elektronenausbeute am Detektor stark von der Geometrie ab und ändert sich daher in der Regel bei jeder Winkelposition. Dies macht eine weitere Normierung der Spektren erforderlich, um die Intensitäten einzelner Resonanzen vergleichen zu können. Dazu wird meist die Signalintensität in größerer Entfernung von charakteristischen Strukturen verwendet, etwa 30 – 50 eV oberhalb der Absorptionskante selbst. Das Signal dort kann als Maß für die Adsorbatmenge betrachtet werden und sollte daher bei normierten Spektren für alle Winkelpositionen vergleichbar sein. Aus den normierten Spektren können für alle untersuchten Einfallswinkel des elektrischen Feldvektors die Intensitäten einzelner Resonanzen bestimmt werden. Ein Vergleich mit den theoretischen Verläufen nach Gleichung (3.13) ermöglicht es dann, den Verkippungswinkel α und damit die Orientierung der Molekülorbitale zu bestimmen. Dies wird beispielhaft in Anhang F demonstriert.

3.3 Photoelektronenspektrometer

Die technische Weiterentwicklung der Photoelektronenspektrometer in den letzten Jahrzehnten hat einen großen Anteil daran, dass die PES ihre heutige Bedeutung bei der Charakterisierung von Festkörpern erlangen konnte. Um die kinetische Energie der Photoelektronen zu bestimmen, werden bei modernen Spektrometern im Wesentlichen die Bestimmung der Flugzeit der Elektronen über eine definierte Entfernung oder die Ablenkung in elektrostatischen Feldern verwendet [78, 79]. In dieser Arbeit wurden nur Analysatoren verwendet, die auf der zweiten Methode basieren daher wird deren grundsätzliche Funktionsweise hier kurz erläutert.

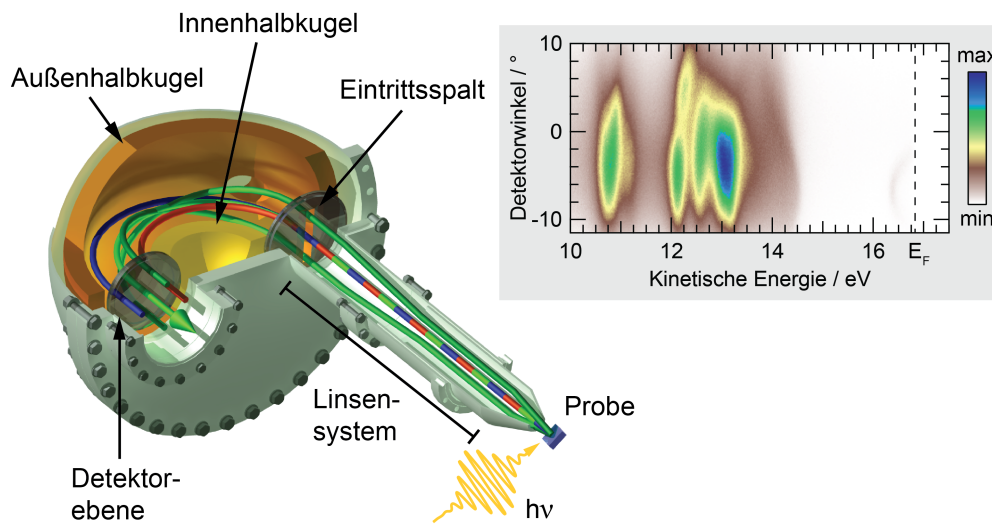


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung eines Halbkugelanalysators mit elektrostatischen Linsensystem (aus [77]). Photoelektronen durchlaufen je nach Energie (rot, blau) und Emissionswinkel (grün) unterschiedliche Trajektorien im Analysator, so dass in der Detektorebene eine zweidimensionale Abbildung mit einer energiedispersiven und einer winkeldispersiven Richtung entsteht. Grau unterlegt ist rechts eine energie- und winkelabhängige Aufnahme des Valenzbandes einer Au(111)-Probe gezeigt ($h\nu = 21.22$ eV, $\Delta E = 20$ meV, $T \approx 300$ K). Die Intensität des Photoemissions-Signals ist farbkodiert dargestellt, wobei blau für hohe und weiß für niedrige Intensität steht.

Elektronen sind geladene Teilchen und können daher in elektrostatischen Feldern abgelenkt werden. Dabei ist die Stärke ihrer Auslenkung von der Geschwindigkeit bzw. der kinetischen Energie abhängig. Dieser Effekt wird z.B. in Zylinder-, Toroid- und Halbkugelanalysatoren ausgenutzt, wobei insbesondere die letzte Form mit der Einführung von elektrostatischen Linsensystemen, welche je nach Aufnahmemodus die Winkel- oder Ortsverteilung der eintreffenden Photoelektronen erhalten können, in den vergangenen Jahren mit großem Erfolg weiterentwickelt wurde. Der Aufbau eines Halbkugelanalysators ist in Abb. 3.7 schematisch gezeigt. Die Hauptkomponente stellt ein Halbkugelkondensator dar, an dem zwischen Innen- und Außenhalbkugel eine Spannung angelegt wird, wodurch die Energieseparation erfolgt, da die Elektronen beim Durchlaufen der Halbkugel abhängig von ihrer Energie unterschiedlich stark abgelenkt werden. Diese ist in der Regel so gewählt, dass Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie den Analysator auf einer *Sollbahn* mit dem Radius r_0 passieren und den Detektor in der Mitte der energiedispersiven Richtung treffen. Langsamere Elektronen werden stärker abgelenkt (rote Trajektorie in Abb. 3.7) und schnellere weniger stark (blaue Trajektorie). Das Linsensystem dient dazu, bei einer möglichst hohen Transmission Elektronen auf die gewählte Sollbahnenergie, die sog. *Passenergie* E_{pass} , zu retardieren und gegebenenfalls die Winkelabbildung entlang des Eintrittsspalt in den Halbkugelkondensator sicherzustellen (grüne Trajektorien in Abb. 3.7). Entlang der Breite des Spaltes s_1 ist die Winkelakzeptanz stark eingeschränkt, was einen wichtigen Einfluss auf die Energieauflösung des Analysators hat, da dies der Energieachse in der Detektorebene entspricht.

Die Detektoren in modernen Halbkugelanalysatoren bestehen meist aus einer Anordnung von zwei MCPs [80], die den Elektronenstrom um einen Faktor von etwa 10^6 verstärken. Die Elektronen werden auf einen dahinter liegenden phosphorbeschichteten Fluoreszenzschirm beschleunigt, dessen Bild von einer CCD-Kamera außerhalb des Vakuums aufgenommen wird. Die Breite des Austrittsspalt s_2 ist dann durch die Pixelgröße des Detektors gegeben, die meist wesentlich kleiner ist, als die Breite des Eintrittsspalt. Die Energieauflösung eines solchen Detektors kann nach

$$\Delta E = E_{\text{pass}} \left(\frac{s_1 + s_2}{4r_0} + \alpha_{\text{max}}^2 \right) \quad (3.14)$$

berechnet werden. Dabei ist α_{max} der maximale Akzeptanzwinkel des Analysators. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Valenzbandmessungen mit einer Passenergie von 5 – 10 eV und einer Eintrittsspaltbreite von 1 mm können Energieauflösungen von einigen 10 meV erzielt werden.

Der rechte Teil von Abb. 3.7 zeigt das Ergebnis einer Valenzbandmessung mit paralleler Energie- und Winkeldetektion an einer Au(111)-Probe. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen abhängig von ihrer kinetischen Energie und ihrem Emissionswinkel. Nahe der Fermienergie ist der charakteristische parabelförmige Oberflächenzustand dieses Systems erkennbar. Die Messung wurde an einem Aufbau mit einem VG Scienta R4000-Analysator mit einer He-Gasentladungsquelle ($h\nu = 21.22$ eV) durchgeführt.

3.4 Strahlungsquellen

Es stehen für PES-Experimente eine Vielzahl von Strahlungsquellen zur Verfügung, von Laborquellen für den UPS- und XPS-Bereich bis zu modernen Synchrotronstrahlungseinrichtungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden He-Gasentladungsquellen und Synchrotronstrahlungsquellen genutzt.

Die Valenzbandmessungen wurden mit Hilfe von Gasentladungsquellen durchgeführt, bei der die Vakuum-UV-Strahlung (VUV⁹) genutzt wird, die in einem Edelgasplasma bei Rekombination von ionisierten oder Relaxation von angeregten Gasatomen entsteht. Die Gasatome werden dabei z.B. durch Stoßionisation von Elektronen angeregt, die von einer angelegten Spannung zur Anode beschleunigt werden. Abhängig von Gasdichte und Höhe der angelegten Spannung setzt ein Lawineneffekt ein, bei dem von einzelnen Atomen freigesetzte Elektronen mit weiteren Gasatomen stoßen und so weitere Ionisationsvorgänge bewirken. Die in dieser Arbeit verwendeten VUV-Quellen wurden mit Heliumgas betrieben, in dem bei der Gasentladung die charakteristischen Lyman- α -Übergänge des neutralen ($h\nu_{\text{He I}\alpha} = 21.22$ eV) und einfach ionisierten Helium ($h\nu_{\text{He II}\alpha} = 40.82$ eV) genutzt werden. Es treten noch weitere Spektrallinien auf, die jedoch im Vergleich zu den vorangehend genannten nur sehr geringe Intensität aufweisen und daher keine Bedeutung für spektroskopische Anwendungen haben.

Bei den UPS-Untersuchungen an adsorbierten Azobenzol-Molekülen auf Schichtkristallen kam ein Aufbau zu Anwendung, bei dem die Strahlungserzeugung in Form einer Lichtbogenentladung in einer Quarzglaskapillare abläuft. Diese Variante zeichnet sich durch einen robusten Aufbau und einfache Handhabung aus [81]. Durch die Variation des

⁹Vakuum-Ultraviolett

Heliumdrucks kann die Ausbeute der He I $_{\alpha}$ - bzw. He II $_{\alpha}$ -Strahlung beeinflusst werden. Generell nimmt die Intensität der He I $_{\alpha}$ -Strahlung mit abnehmendem Heliumdruck ebenfalls ab [82]. In diesem Aufbau wird eine weitere Kapillare verwendet, um die Strahlung in Richtung der Probe zu kollimieren. Das Ende der Strahlführungskapillare wurde mit einem Al-Filter mit einer Dicke von 200 nm versehen, um den sichtbaren Anteil der Entladung herauszufiltern und nur den VUV-Anteil auf die Probe treffen zu lassen [83]. Auf diese Weise wird verhindert, dass adsorbierte, photoschaltbare Moleküle bereits von sichtbaren Lichtanteilen der Strahlungsquelle beeinflusst werden. Technische Details dieser Modifikation sind in Anhang E erläutert.

Die Messungen an Spincrossover-Komplexen wurden mit einer Gasentladungsquelle durchgeführt, deren Plasma durch Mikrowellen-Einkopplung geheizt wird. Ein solcher Aufbau ist sehr kompakt und erlaubt hohe Photonenausbeuten auf den gewünschten Spektrallinien [84]. Zusätzlich ist dieser Aufbau mit einem Gittermonochromator ausgestattet, der die Auswahl einer spezifischen Spektrallinie erlaubt.

Die NEXAFS- und XPS-Experimente wurden an Synchrotronstrahlungsquellen vorgenommen, da ein kontinuierliches Spektrum polarisierter Röntgenstrahlung mit hohem Photonenfluss benötigt wird. Der enorme Fortschritt von Quellen in diesem Bereich [85] hat wesentlich zum Erfolg der verschiedenen Methoden der Photoelektronenspektroskopie beigetragen. Synchrotronstrahlung wird bei der Ablenkung von Elektronen mit relativistischen Geschwindigkeiten in Magnetfeldern erzeugt, was zunächst als Nebeneffekt an Ablenkmagneten in Speicherringen entdeckt wurde. Moderne Synchrotronstrahlungsquel-

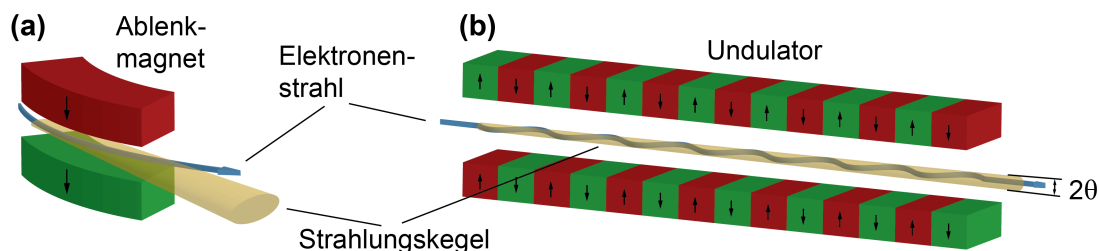


Abbildung 3.8: Vereinfachte Darstellung eines Ablenkmagneten (a) und eines Undulators (b) mit Andeutung der Elektronenbahnen im Magnetfeld der beiden Anordnungen und dem entstehenden Strahlungskegel.

len nutzen heute verschiedene Magnetstrukturen im Strahlengang, um die Anforderungen für eine möglichst große Bandbreite von Experimenten erfüllen zu können. Es handelt sich dabei einerseits um herkömmliche Ablenkmagnete, andererseits um alternierende Magnetstrukturen unterschiedlicher Größe und Magnetfeldstärke (Wiggler und Undulatoren). Der Abstrahlwinkel θ von elektromagnetischer Strahlung wird bei Elektronen mit relativistischen Geschwindigkeiten ($v \approx c$) stark nach vorne gebündelt, so dass $\theta \simeq 1/2\gamma$ mit dem Lorentzfaktor $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ gilt (diese und weitere folgende Abschätzungen sind im Detail in [86] zu finden). Die energetische Breite des abgestrahlten Spektrums ist näherungsweise durch

$$\Delta E \geq \frac{2e\hbar B\gamma^2}{m} \quad (3.15)$$

gegeben. Der Photonenenergiebereich ist damit sehr groß und reicht bei typischen Werten der Magnetfeldstärke B und des Lorentzfaktors γ bis in den harten Röntgenbereich. In

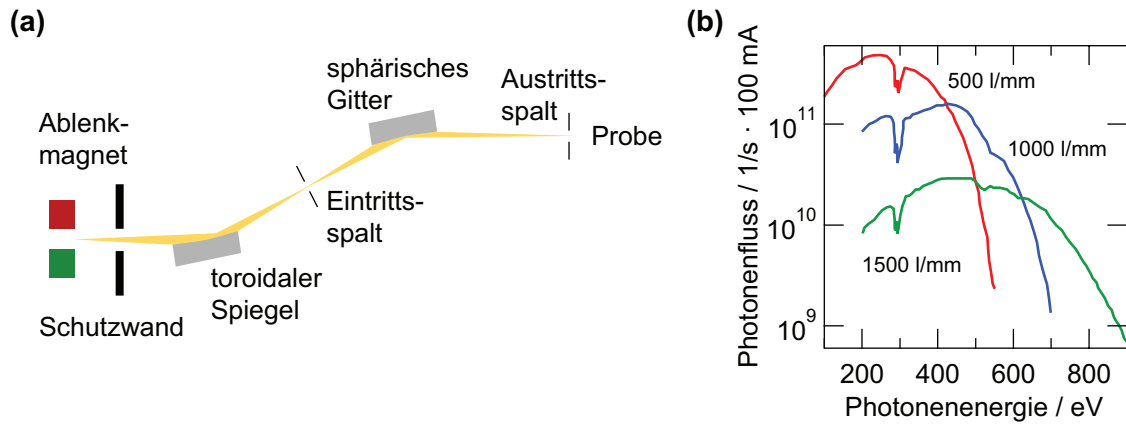


Abbildung 3.9: **(a)** Aufbauschema des HE-SGM-Strahlrohrs am Synchrotron BESSY II [87]. **(b)** Photonennfluss für verschiedene Monochromatorgitter [87]. Alle Messungen in dieser Arbeit wurden mit dem 1500 Linien/mm-Gitter (grüne Linie) vorgenommen.

Undulatoren und Wiggler werden gerade Magnetstrukturen mit alternierenden Polen verwendet, um die Elektronen auf eine sinusförmige Bahn zu zwingen. Für die Wellenlänge der abgegebenen Strahlung gilt dann auf der Strahlachse:

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2\theta^2 \right). \quad (3.16)$$

$K = eB_0\lambda_u/(2\pi mc)$ ist der *Undulatorparameter* und enthält die Magnetfeldstärke B_0 und die Periodenlänge λ_u der Magnetstrukturen. Um die Wellenlänge zu verändern muss daher auch die Magnetfeldstärke geändert werden, was durch Variation des Abstandes der beiden Polreihen erreicht wird. Der dritte Term von Gleichung (3.16) beschreibt die Variation der Wellenlänge durch Strahlungsbündel abseits der Strahlachse. Im Allgemeinen verwenden Wiggler stärkere Magnetfelder als Undulatoren ($K \gg 1$), wodurch die Bahn der Elektronen von ihrer idealen Sinusform stark verzerrt wird. Dies führt zum Auftreten von höheren Harmonischen der Grundwellenlänge und bei Überlagerung von diesen zu einem quasi-kontinuierlichen Spektrum. Um Photoelektronenspektroskopie betreiben zu können, wird die Strahlung aus den verschiedenen Synchrotronquellen zusätzlich von Kristall- oder Gittermonochromatoren gefiltert, um Energieauflösungen bis in den unteren meV-Bereich zu gewährleisten.

Die NEXAFS- und XPS-Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden am HE-SGM Strahlrohr am BESSY II-Speicherring in Berlin durchgeführt. Dort wird die Strahlung eines Ablenkmagneten von einem sphärischen Gittermonochromator im besten Fall auf eine Energieauflösung von ≈ 50 meV gefiltert [87]. Der Aufbau ist in Abb. 3.9 (a) schematisch dargestellt. Ein wassergekühlter, toroidaler Spiegel lenkt das kontinuierliche Strahlungsspektrum auf ein sphärisches Gitter. Zusätzlich zur Energieauswahl fokussiert das Gitter die Röntgenstrahlung auf die Probe. Da zu hohe Leistungsdichten jedoch organische Materialien beschädigen können, befindet sich der Aufbau an dem Strahlrohr außerhalb des Fokuspunktes des Monochromators. Der effektive Durchmesser des Lichtflecks liegt an der Probenposition daher bei 3-4 mm. Um einen Energiebereich von 200 eV bis etwa 700 eV abdecken zu können, wurde ein Monochromatorgitter mit 1500 Linien/mm verwendet

(siehe Abb. 3.9 (b)). Ein großer Vorteil dieses Strahlrohrs liegt zudem in der vergleichsweise geringen Kohlenstoff-Kontamination der optischen Elemente. Der in Abb. 3.9 (b) gezeigte energieabhängige Photonenfluss zeigt bei der Energie der Kohlenstoffabsorptionskante (≈ 285 eV) einen Intensitätseinbruch, der jedoch deutlich geringer ausfällt, als an vergleichbaren Aufbauten. Dieses Strahlrohr eignet sich daher aufgrund der reduzierten Flussdichte der Röntgenstrahlung und der geringen Kohlenstoff-Kontamination sehr gut für elektronenspektroskopische Untersuchungen an organischen Materialien.

4 Materialien

Die Funktionalisierung von Festkörperoberflächen mit organischen Materialien wird in dieser Arbeit am photoschaltbaren Azobenzol und dem Spincrossover(SCO¹)-Komplex $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ untersucht.

Es ist bei der Untersuchung von schaltbaren organischen Molekülen auf Festkörperoberflächen entscheidend, wie stark die Substrate und Adsorbate miteinander wechselwirken. Einerseits muss Adsorption überhaupt möglich sein, andererseits darf die Kopplung nicht so stark sein, dass sie das Schaltverhalten der adsorbierten Moleküle unterdrückt. Auch Richtung und Umfang z.B. des Ladungstransfers hängen von den Eigenschaften der verwendeten Materialien ab.

Für das photoschaltbare Azobenzol wurden schwach wechselwirkende, schichtartig aufgebaute Kristalle als Substrate gewählt, da bekannt ist, dass z.B. Edelmetall-Substrate mit teilweise unabgesättigten Bindungen aufgrund des Symmetriebruches an der Oberfläche die Schalteffizienz von liegend adsorbierten Molekülen drastisch reduzieren können [20, 88]. Aktuelle Theorie-Arbeiten deuten sogar an, dass der metastabile *cis*-Zustand des Azobenzol-Moleküls auf einer metallischen Ag(111)-Oberfläche durch Kopplung an Substratzustände instabil wird und eine sehr schnelle Relaxation in den *trans*-Zustand stattfindet [23]. Das Ziel ist daher, mit schichtartigen, an der Oberfläche schwach wechselwirkenden Materialien die Kopplungsstärke zu adsorbierten Molekülen zu reduzieren. Die ausgewählten Schichtkristall-Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass durch Spaltung unter UHV-Bedingungen eine atomar glatte, chemisch abgesättigte Oberfläche erhalten werden kann. Zudem bietet diese Materialfamilie eine große Bandbreite an elektronischen Eigenschaften, von Metallen über Semimetalle bis zu Halbleitern mit großer Bandlücke [89]. Dies erlaubt es, zusätzlich den Einfluss von Unterschieden der elektronischen Strukturen des Substrates auf die Schaltfähigkeit der adsorbierten Azobenzol-Moleküle zu untersuchen.

Im Unterschied dazu wurde der organische Spinschalter $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ auf einem Au(111)-Substrat deponiert, da Gold aufgrund seines Edelmetallcharakters im Vergleich zu anderen Metallen relativ schwache Wechselwirkungen mit Adsorbaten zeigt. Zudem ist die Oberflächenenergie der (111)-Orientierung niedriger, als die anderer Ausrichtungen und handelt es sich um ein Standardsystem für die Deposition funktionaler Moleküle. Darüber hinaus wurde bereits gezeigt, dass organische Spin-Schalterkomplexe erfolgreich auf ein solches Substrat aufgebracht werden können und die Schaltbarkeit des Spinzustandes durch Elektroneninjektion in der zweiten Lage erhalten bleibt [36].

In den folgenden Kapiteln werden zunächst die wichtigsten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten molekularen Schalter erläutert und danach die Charakteristika der Substrate diskutiert.

¹*Spin-crossover*, Spinübergang

4.1 Azobenzol

Azobenzol ist ein molekularer Schalter, dessen Eigenschaften sich durch Lichteinstrahlung verändern lassen. Das Azobenzol-Molekül besteht aus zwei Phenylringen, die über zwei Stickstoff-Atome miteinander verbunden sind. Bei Raumtemperatur liegt es in blättrigen, orange-roten Kristallen vor. Ende der 1930er Jahre wurde entdeckt, dass sich Azobenzol durch Belichten mit Sonnenlicht in eine zweite, in Lösung andersfarbige Form überführen lässt, die durch Beleuchtung mit blauem Licht wieder in die Ursprungsform gebracht werden kann [90]. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von rot zu gelb. Kurz darauf konnte gezeigt werden, dass es sich um ein planares *trans*- und ein dreidimensionales *cis*-Isomer von Azobenzol handelt [91] (vgl. Abb. 4.1 (a)). In der bei Raumtemperatur stabilen *trans*-Konfiguration liegen die beiden Phenyl-Ringe und die Stickstoff-Doppelbindung in einer Ebene, das Molekül ist planar. Der metastabile *cis*-Zustand ist durch eine Drehung der Phenylring-Ebenen von etwa 60° gegeneinander gekennzeichnet und damit nicht mehr planar. Zudem liegt die Gleichgewichtsenergie des *cis*-Isomers etwa 600 meV über der des Grundzustandes. Das Dipolmoment liegt in diesem Zustand bei etwa 3 Debye [90], während das *trans*-Isomer kein ausgeprägtes Dipolmoment hat.

Seit der Entdeckung der beiden Isomere ist Azobenzol eines der am besten studierten photoschaltbaren Systeme. Die Isomerisation in Lösung, in der Gasphase und seit einiger Zeit auch in Polymerfilmen wurde ausführlich untersucht [7, 13, 14]. Das Absorptionsspektrum von Azobenzol im *trans*-Zustand weist im UV-Bereich bei etwa 365 nm eine starke Absorptionsbande auf, bei *cis*-Azobenzol verschwindet diese fast vollständig und es tritt bei ca. 430 nm eine schwächere Bande auf, wie in Abb. 4.1 (b) am Beispiel eines Azobenzol-Derivates gezeigt [12]. Die Möglichkeit zur Isomerisation ergibt sich aus der sp^2 -Hybridisierung der Atomorbitale in der Stickstoff-Doppelbindung. Im *trans*-Isomer kann beim $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang ein Elektron mit sichtbarem Licht vom HOMO in das LUMO angeregt werden, dieses Absorptionsband ist allerdings nur schwach sichtbar. Beim $S_0 \rightarrow S_2$ Übergang vom HOMO-1 in das LUMO wird ein Photon im UV-Bereich absorbiert, was als starke Absorptionsbande in diesem Wellenlängenbereich messbar ist. Das höchste besetzte Niveau geht im wesentlichen auf ein nichtbindendes, doppelt besetztes Orbital n an den Stickstoff-Atomen zurück, das niedrigste unbesetzte Niveau auf ein antibindendes π^* -Orbital. Diese beiden Orbitale sind zudem hauptsächlich an der Stickstoff-Doppelbindung lokalisiert [96]. Beim HOMO-1 handelt es sich um ein bindendes π -Orbital. Aufgrund der Symmetrien wird daher auch vom $n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang gesprochen. Die Potentialflächen für diese Übergänge und möglichen Anregungswege sind in einem Schema in Abb. 4.1 (c) vereinfacht dargestellt.

Der Mechanismus hinter der Isomerisation von Azobenzol ist noch nicht vollständig geklärt, es werden zwei Hauptbeiträge diskutiert. Einerseits wird eine Rotation eines Phenylringes um die CN-Bindung angenommen [92], ein anderes Modell basiert auf einer Inversion des CNN-Bindungswinkels [97] (s. Abb. 4.1 (a)). Neuere Untersuchungen deuten jedoch an, dass vermutlich beide Mechanismen Anteil an der Photoisomerisation des Moleküls haben [94, 95].

Bei der Untersuchung von dünnen Azobenzol-Schichten auf einer Festkörperoberfläche wird die intakte Deposition und Qualität der Schichten anhand der elektronischen Struktur beurteilt. Dafür ist ein Vergleich mit Messungen am ungestörten Molekül notwendig, den Erfolg der Probenpräparation zu beurteilen. Dies ist z.B. mit Untersuchungen des

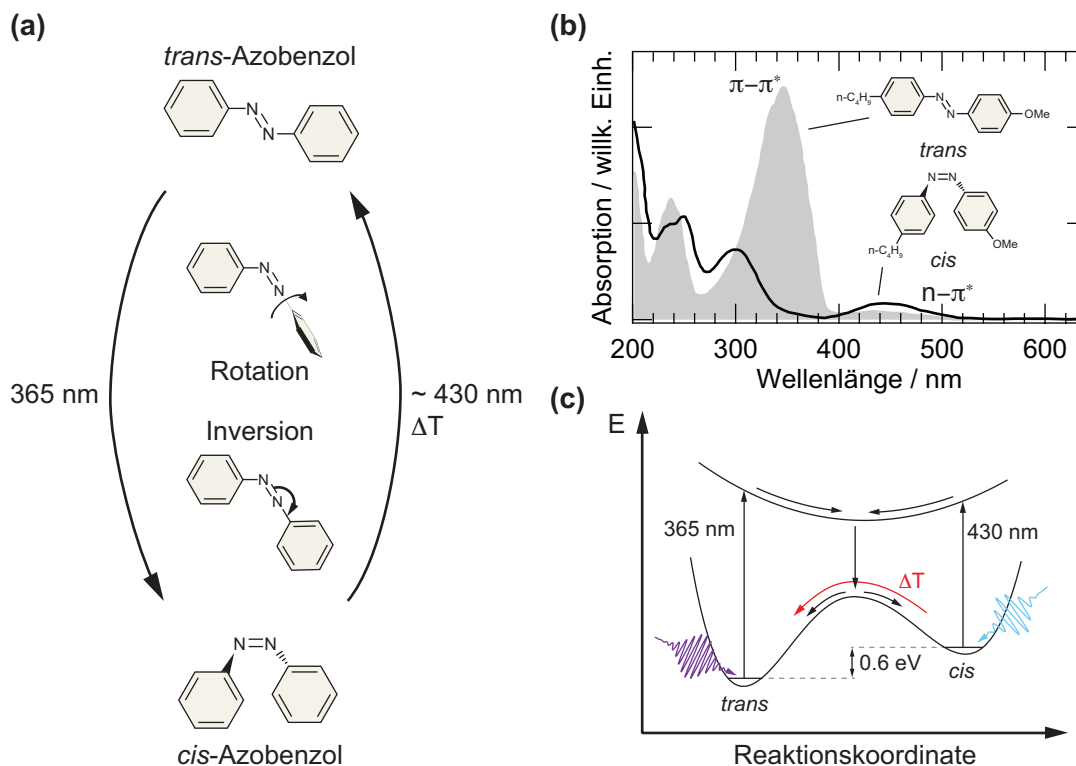


Abbildung 4.1: (a) Schematische Darstellung des Azobenzol-Moleküls im *trans*- und *cis*-Zustand und Anregungswege, um die Isomere ineinander zu überführen. Es wird das Zusammenspiel von Rotation eines Phenylrings um die CN-Bindung und Inversion der CNN-Winkel als Relaxationsweg diskutiert [92–95]. (b) Absorptionsspektren des Azobenzol-Derivates (4-butyl-4'-methoxy)-Azobenzol in *n*-Hexan im *trans*- (grau schattiert) und *cis*-Zustand (schwarz) mit Angabe des angeregten optischen Übergangs [12]. (c) Stark vereinfachtes Energiediagramm der optischen Anregung von Azobenzol aus dem Grundzustand mit *trans*- und metastabilem *cis*-Zustand in einen angeregten Zustand.

Moleküls in der Gasphase möglich. Ein entsprechendes Photoelektronen-Spektrum nahe des HOMO von *trans*-Azobenzol in der Gasphase ist in Abb. 4.2 gezeigt [98].

Weiterhin ist zu klären, ob bei Azobenzol-Molekülen auf einer Oberfläche eine effiziente und reversible *trans-cis*-Photoisomerisation möglich ist. Um dies zu beleuchten, wird in der vorliegenden Arbeit Azobenzol untersucht, das im Idealfall flach auf einer Substratoberfläche adsorbiert. Um eine ausreichende Entkopplung zu erreichen, werden hier bestimmte Substratsysteme verwendet. Es handelt sich dabei um schichtartige Materialien, wodurch ein Symmetriebruch des Kristalls an der Oberfläche und damit einhergehende Rekonstruktionen und unangewünschte Bindungen vermieden werden. Dadurch kann mit großer Wahrscheinlichkeit die Bindungsstärke zu den adsorbierten Molekülen reduziert werden. Dies kann insbesondere im Vergleich mit den häufig verwendeten Oberflächen von Edelmetall-Einkristallen von Vorteil sein, da Modellrechnungen zeigen, dass eine starke Kopplung an das Substrat zu einer sehr schnellen Relaxation von metastabilen Zuständen führen kann und damit eine Schaltfähigkeit der adsorbierten Moleküle unter-

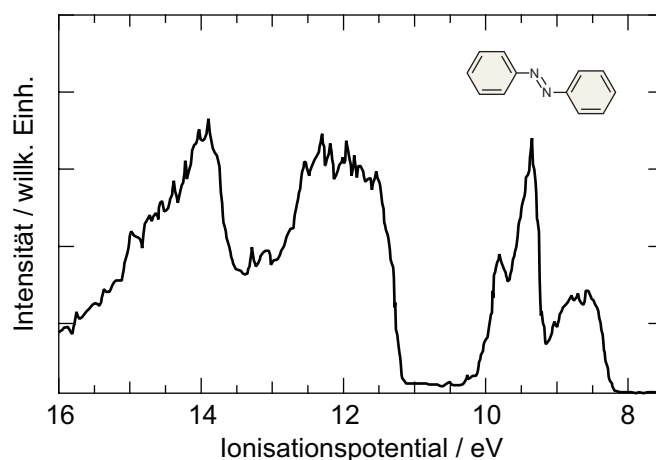


Abbildung 4.2: Photoelektronen-Spektrum von *trans*-Azobenzol in der Gasphase [98].

bindet [23]. Die Eigenschaften der verwendeten Substrate werden in Kapitel 4.3 genauer beschrieben.

Die Präparation von Multilagen trägt durch Vergrößerung des Abstandes zum Substrat ebenfalls zur Entkopplung bei, da organische Moleküle ohne polare Endgruppen in der Regel nur schwach miteinander wechselwirken. Jedoch ist damit zu rechnen, dass aufgrund von sterischer Behinderung der Moleküle untereinander in tieferen Lagen eine Isomerisation dort weitgehend unterbunden wird und eine erfolgreiche lichtinduzierte Strukturänderung nur noch in der obersten Schicht möglich ist [99].

4.2 Organische Spinschalter

Eine weitere Klasse von schaltbaren organischen Molekülen sind sog. Spinrossover (SCO)-Komplexe mit einer $3d^4$ bis $3d^7$ -Konfiguration eines oktaedrisch koordinierten, zentralen Übergangsmetall-Atoms. Diese zeigen Veränderungen ihrer magnetischen, optischen und elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit von äußeren Einflüssen wie Temperatur, Druck oder Beleuchtung [100]. Die Zustandsänderung des zentralen Metallatoms geht dabei auf die elektrostatische Wechselwirkung mit den umliegenden Liganden zurück. Die d -Orbitale des Metallatoms wechselwirken aufgrund ihrer Symmetrie unterschiedlich stark mit der Elektronenverteilung der Liganden, was zu einer energetischen Aufspaltung der ursprünglich vollständig entarteten Energieniveaus führt. Die d_{xy} -, d_{yz} - und d_{zx} -Orbitale bilden ein energetisch niedriger liegendes, bindendes t_{2g} -Niveau, das anti-bindende e_g -Niveau setzt sich aus den d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen zusammen. Dies ist auf der rechten Seite von Abb. 4.3 für den Fe(II)-Komplex $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ gezeigt [H_2bpz = bis(pyrazolyl)borate; phen = 1,10-phenanthrolin] (die Struktur ist auf der linken Seite von Abb. 4.3 dargestellt). Die Größe der energetischen Aufspaltung zwischen t_{2g} und e_g ist vom Abstand der Liganden zum Zentralatom abhängig. Generell führt ein starkes Ligandenfeld zu einer großen Energieaufspaltung ΔE .

Die Besetzung der d -Orbitale des zentralen Metallatoms hängt von der Relation zwischen der Elektron-Elektron-Abstoßung und der Ligandenfeldstärke sowie der daraus resultierenden Energieaufspaltung ab. Ist die Abstoßung groß im Vergleich zur Ener-

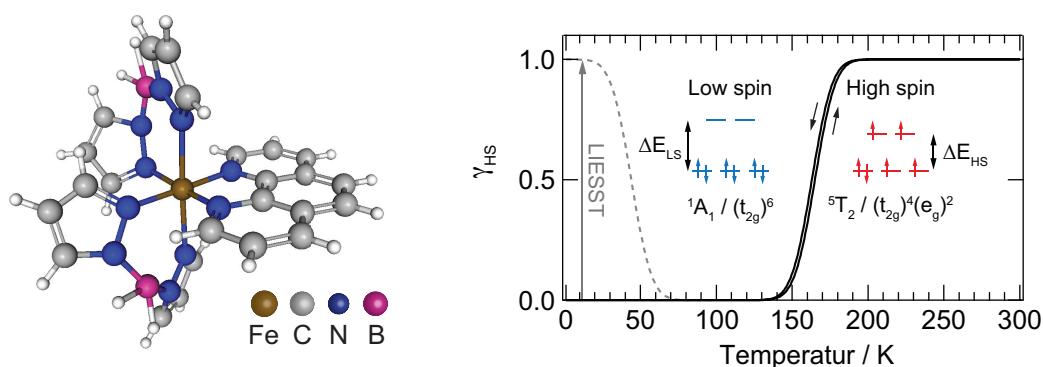


Abbildung 4.3: Struktur des Fe(H₂bpz)₂(phen)-Moleküls (links) und HS-Anteil γ_{HS} in Abhängigkeit von der Temperatur (rechts). In Grau ist der Effekt von Beleuchtung mit 532 nm bei T < 44 K gezeigt. Die Besetzung der t_{2g} und e_g-Orbitale und Aufspaltung im HS- und LS-Zustand sind ebenfalls dargestellt.

gielücke, werden die Orbitale nach der zweiten Hund'schen Regel mit maximaler Spin-Multiplizität besetzt. Dies führt zu einem paramagnetischen, sog. High-Spin (HS)-Zustand des zentralen Metallatoms. Im anderen Grenzfall, wenn ΔE deutlich größer ist, als die Elektron-Elektron-Paarbildungsenergie, werden unter Brechung der Hund'schen Regel zunächst die energetisch niedriger liegenden t_{2g}-Orbitale doppelt besetzt. In diesem Fall liegt ein diamagnetischer Low-Spin (LS)-Zustand vor.

Bei Komplexen, die einen thermischen Spin-Übergang zeigen, ändert sich der Abstand zwischen den Liganden und dem zentralen Metallatom abhängig von der Temperatur. Im HS-Zustand sind die Bindungslängen bei Fe(II)-Komplexen typischerweise etwa 0,15 – 0,2 Å größer, als im LS-Zustand, was ca. 10% des Gesamtabstandes ausmacht.

Es handelt sich bei diesem temperaturabhängigen Verhalten um einen kooperativen Effekt, was bei kristallinen Proben und Lösungen mit hoher Konzentration des SCO-Komplexes sehr scharfe Übergänge erzeugt. Bei starker Verdünnung und in dünnen Schichten wird hingegen beobachtet, dass sich der HS → LS Übergang über einen deutlich breiteren Temperaturbereich erstreckt [35].

Seit Mitte der 1980er Jahre ist bekannt, dass die Besetzung der Spinzustände von Fe(II)- und Fe(III)-Komplexen unter Beleuchtung beeinflusst werden kann [101]. Weiterhin stellte sich heraus, dass die Relaxationseffizienz vom High-Spin- in den Low-Spin-Zustand des zentralen Metallatoms bei einigen Komplexen für tiefe Temperaturen stark abnimmt und ein Teil der Moleküle durch Beleuchtung in einem metastabilen High-Spin-Zustand (mHS) „eingefangen“ werden kann [32, 102]. Dies ist möglich, da es sich bei der HS → LS-Relaxation um einen nichtadiabatischen Tunnelprozess aus thermisch angeregten Schwingungszuständen des HS-Zustandes handelt. Werden diese Schwingungszustände „ausgefroren“, steht dieser Relaxationsweg nicht mehr zur Verfügung.

Der Effekt des licht-induzierten Einfangens eines angeregten Spin-Zustandes (LIESST²) hat mit der erfolgreichen Vakuum-Deposition bei Erhalt der Funktionalität von zwei SCO-Systemen neue Aufmerksamkeit erlangt [24, 25, 33]. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Komplex Fe(H₂bpz)₂(phen) liegt die Übergangstemperatur für den LIESST-Effekt bei

²Light-induced excited spin-state trapping, Licht-induziertes Einfangen eines angeregten Spin-Zustandes

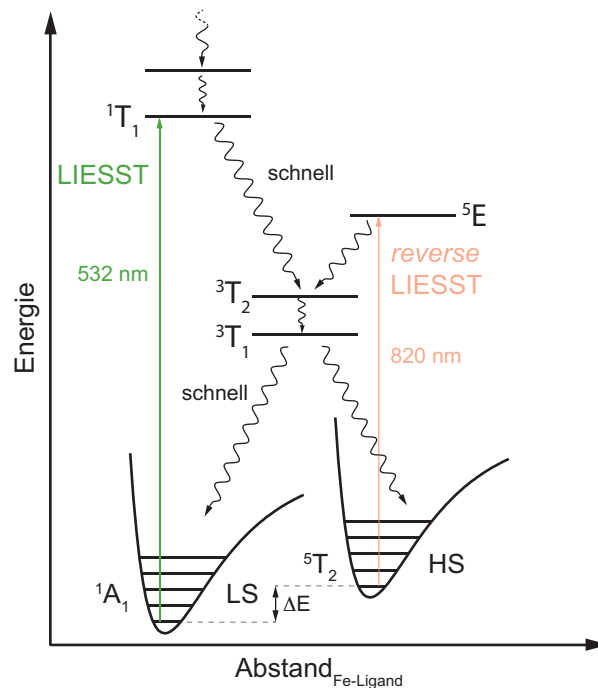


Abbildung 4.4: Vereinfachtes Energieschema für Spinübergänge in Fe(II)-Komplexen. Die optischen Anregungen aus dem HS- (1A_1 , $t_{2g}^4e_g^2$) und LS-Zustand (5T_2 , t_{2g}^6) sind farbig markiert. Wichtige Zerfallswege sind angedeutet (nach [102]).

$T = 44$ K. Die Lebensdauer des metastabilen HS-Zustandes beträgt bei etwa 10 K mehr als 10^5 s.

Dieser Komplex weist einen thermischen Spin-Übergang von HS zu LS bei einer Temperatur von 162.7 K beim Herunterkühlen bzw. 165.0 K beim Erwärmen auf [24] und kann, wie bereits erwähnt, unterhalb von 44 K unter Einstrahlung von Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm in einen mHS-Zustand überführt werden (vgl. Abb. 4.3). Im HS- und mHS-Zustand sind beide e_g -Orbitale einfach besetzt und das Molekül weist einen Gesamtspin von $S = 2$ auf, im LS-Zustand sind nur die t_{2g} -Orbitale besetzt ($S = 0$). Zusätzlich ändert sich die Farbe von einem dunklen rot bei Raumtemperatur zu intensivem violett für $T < 150$ K [33].

Ein Energieschema der licht-induzierten Anregung und möglicher Zerfallswege ist in Abb. 4.4 gezeigt. Unter Einstrahlung von grünem Licht können Elektronen aus dem 1A_1 Grundzustand (t_{2g}^6) in einen angeregten 1T_1 -Zustand gebracht werden. Über zwei Zwischenzustände kann das Molekül sowohl in den 5T_2 - ($t_{2g}^4e_g^2$), als auch in den 1A_1 -Zustand relaxieren. Die Lebensdauer im 5T_2 -Zustand ist bei $T < 44$ K sehr hoch, da angeregte Schwingungszustände des Moleküls thermisch nicht mehr erreicht werden können und die ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$ Relaxation unterhalb der Übergangstemperatur für den LIESST-Effekt nur noch über schwach temperaturabhängige Tunnelprozesse stattfinden kann. Gleichzeitig ist die Anregung in den 1T_1 -Zustand mit 532 nm sehr effizient, so dass bei kontinuierlicher Beleuchtung das LS-Niveau entvölkert wird, da zugleich bei einigen Komplexen die Relaxation vom 3T_1 -Niveau in den HS-Zustand bevorzugt stattfindet [103]. Bei höheren Temperaturen kann das Molekül im mHS-Zustand wieder thermisch angeregt

Schwingungszustände annehmen und aus diesen nichtadiabatisch in den LS-Zustand tunneln. In diesem Fall wächst die Relaxationsrate sehr schnell mit der Temperatur, auch wenn die Energiebarriere zwischen HS- und LS-Zustand thermisch nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit überwunden werden kann [26].

Ebenfalls möglich ist bei $T < 44$ K die umgekehrte Anregung aus dem mHS (5T_2)-Zustand in einen angeregten 5E -Zustand mit Zerfallsweg in den LS-Grundzustand. Dieser Prozess (auch *reverse* LIESST) kann mit Beleuchtung im infraroten Wellenlängenbereich bei $\lambda \approx 820$ nm angeregt werden, weist jedoch eine deutlich geringere Quantenausbeute auf als der LIESST-Effekt (≈ 0.1 im Vergleich zu ≈ 1 [104]).

Weitere Möglichkeiten, den mHS-Zustand bei tiefen Temperaturen zu induzieren, sind die Anregung der Elektronenhülle des Moleküls bei Wechselwirkung mit Sekundärelektronen, die durch Einstrahlung von intensiver harter und weicher Röntgenstrahlung entstehen [30, 31, 105] und die Relaxation nach Kernzerfall eines zentralen ^{57}Co -Atoms zu ^{57}Fe durch Elektroneneinfang [29].

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die elektronische Struktur von dünnen Schichten des Komplexes $\text{Fe}(\text{H}_2(\text{bpz}))_2(\text{phen})$ auf Au(111) zu bestimmen, zu SCO-Komplexen im Allgemeinen und diesem Molekül im Besonderen bisher kaum qualitativ hochwertige Untersuchungen der schwach gebunden elektronischen Struktur vorliegen. Bei temperaturabhängigen Messungen wird erwartet, dass sich die Spin-Übergänge auch in der elektronischen Struktur identifiziert werden können. So verändert sich durch die verschiedenen Elektronenkonfigurationen im HS- und LS-Zustand nicht nur die Leitfähigkeit, sondern auch der HOMO-LUMO-Abstand des Moleküls deutlich. Ein Vergleich mit Berechnungen der elektronischen Struktur des ungestörten Moleküls in der Gasphase ist vor diesem Hintergrund von besonderem Interesse, da er Hinweise dafür liefern kann, welche Strukturen in der elektronischen Struktur für die Spin-Übergänge entscheidend sind. Darüber hinaus ist zu klären, ob sich das Relaxationsverhalten einer dünnen Schicht von $\text{Fe}(\text{H}_2(\text{bpz}))_2(\text{phen})$ auf Au(111) stark von den Ergebnissen des Volumenmaterials unterscheidet.

4.3 Übergangsmetalldichalkogenide

Bei Übergangsmetalldichalkogeniden (TMDC³s) handelt es sich um schichtartige Kristalle, die sich nach der generellen Formel TX_2 zusammensetzen, wobei es sich bei T um ein Übergangsmetall aus den Gruppen 4, 5 oder 6 des Periodensystems handelt, bei X um ein Chalkogen aus der Gruppe 16 (S, Se, oder Te). Die Atome sind in ihren jeweiligen Lagen hexagonal angeordnet. Diese Materialien bestehen aus überwiegend kovalent gebundenen Schichten von Metall-Atomen, die von zwei Chalkogen-Schichten umschlossen werden (siehe Abb. 4.5 (a)). Untereinander sind diese Schichten lediglich durch schwache van der Waals-Wechselwirkungen gebunden. Es gibt unter den TMDCs Materialien mit stark unterschiedlichen elektronischen Strukturen, was sie für verschiedene Fragestellungen in der Forschung zu interessanten Materialien macht. Die durch die schichtartige Struktur bedingte ausgeprägte Zweidimensionalität hat zudem in einigen Systemen großen Einfluss auf mechanische, optische und elektrische Eigenschaften [89, 106]. So treten in einigen dieser Materialien z.B. Supraleitung oder ausgeprägte Metall-Isolator-Übergänge auf. Die Brillouin-Zone ist aufgrund der geometrischen Struktur ebenfalls hexagonal (siehe

³Transition metal dichalcogenide, Übergangsmetalldichalkogenid

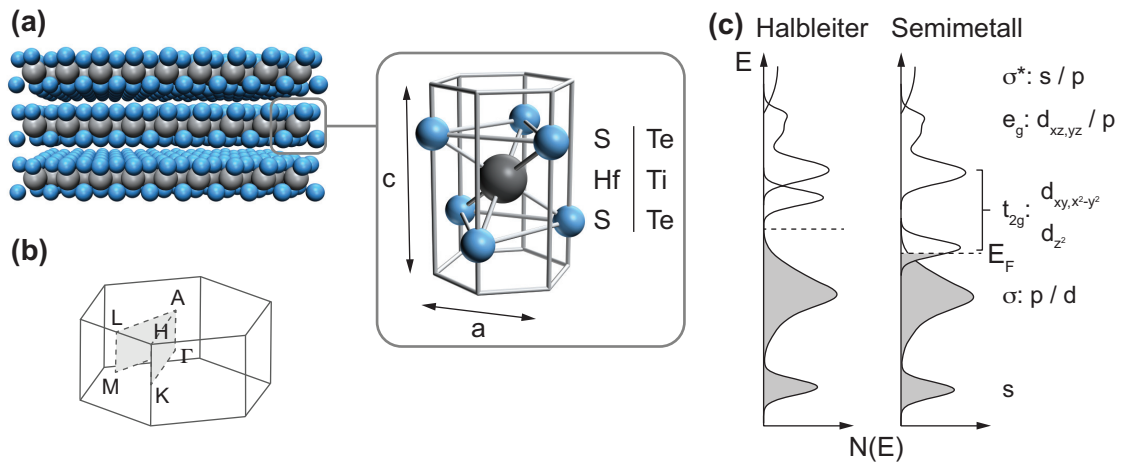


Abbildung 4.5: (a) Darstellung der Schichtstruktur und Einheitszelle von TMDCs in der 1T-Struktur. (b) Hexagonale Brillouin-Zone mit Hochsymmetriepunkten. (c) Stark vereinfachtes Schema der Zustandsdichte von TMDCs in der 1T-Struktur für einen halbleitenden und einen semimetallischen Zustand mit Angabe der Symmetrie der beteiligten Zustände. Besetzte Bänder sind grau eingefärbt (nach [89]).

Abb. 4.5 (b)) und die elektronische Struktur senkrecht zu den Schichten zeigt wegen der quasi-Zweidimensionalität in der Regel nur schwache Dispersion.

Die Metallatome können oktaedrisch (*T*-Typ) oder trigonal prismatisch (*H*-Typ) von Chalkogen-Atomen koordiniert sein. Die damit einhergehenden unterschiedlichen Stapelfolgen haben zur Folge, dass sich die Einheitszelle des *H*-Typs über zwei Chalkogen-Metall-Chalkogen-Lagen erstreckt. Unterschiedliche Stapelfolgen der beiden Strukturtypen können auch dazu führen, dass die Einheitszelle noch weitere Lagen umfasst [89]. Neben den Gitterkonstanten a und c dient der Parameter z zur Charakterisierung der Kristallstruktur, welcher mit $z \cdot c$ angibt, wie groß der Abstand zwischen den Metall- und Chalkogen-Ebenen innerhalb einer Schicht ist. Nach einem einfachen Modell für die elektronische Struktur von TMDCs [89] kann die Zustandsdichte in besetzte bindende σ - und unbesetzte antibindende σ^* -Bänder unterteilt werden, die sich aus den s - und p -Orbitalen der Chalkogen-Atome zusammensetzen und durch eine Bandlücke von mehreren eV voneinander getrennt sind. In der Lücke zwischen den σ - und σ^* -Zuständen befinden sich die e_g - und t_{2g} -Bänder, welche von den d -Orbitalen der Metallatome herrühren. Diese Zuordnung ist in Abb. 4.5 (c) angedeutet.

In dieser Arbeit wurden der Halbleiter HfS_2 und das semimetallische TiTe_2 als Substrate für die Moleküldeposition verwendet. Beide liegen in der 1T-Struktur vor, bei der sich die Gitterkonstante senkrecht zu den Schichten lediglich über eine Schicht erstreckt, wie in Abb. 4.5 (a) gezeigt. In einem einfachen Modell der elektronischen Struktur geben die Übergangsmetall-Atome vier d -Elektronen an die umliegenden Chalkogen-Atome ab, womit bei Metallen der Gruppe 4 ein unbesetztes d_{z^2} -Band zurückbleibt. Damit wird für Kristalle dieser Zusammensetzung, wie bei 1T- HfS_2 und 1T- TiTe_2 , halbleitendes Verhalten erwartet. Tatsächlich handelt es sich bei 1T- HfS_2 um einen Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3.6 eV und einer indirekten Bandlücke von 2.85 eV [51]. 1T- TiTe_2 zeigt jedoch halbmetallisches Verhalten, was mit einem sehr geringen Abstand zwischen den

p -Bändern der Chalkogen-Atome und dem 3 d_{z^2} -Band der Titanatome erklärt werden kann. Dieses Verhalten wird bei allen TMDCs mit Ti-Beteiligung beobachtet. Im Fall von 1T-TiTe₂ besteht ein indirekter Überlapp zwischen den p - und d -Bändern, der zu dem semimetallischen Verhalten führt. Beide Fälle sind in Abb. 4.5 (c) stark vereinfacht angedeutet. Wichtige Materialparameter von 1T-HfS₂ und 1T-TiTe₂ sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Kristall	a / Å	c / Å	z	Austrittsarbeit Φ / eV
1T-HfS ₂	3.635	5.837	0.25	5.12
1T-TiTe ₂	3.778	6.493	0.25	5.50

Tabelle 4.1: Zusammenfassung einiger Materialparameter von 1T-HfS₂ und 1T-TiTe₂ [50,51].

Eine Voraussetzung für reproduzierbare Messungen ist eine gleichmäßig gute Probenqualität, für die auch das Substrat sehr wichtig ist. Um dies sicherzustellen, können TMDC-Kristalle nach dem Gastransportverfahren [107] mit Iod als Transportgas in einem eigenen Aufbau gezüchtet werden. Diese Methode basiert darauf, dass in einem Zuchtofen entlang einer evakuierten Glasampulle mit den Ausgangsstoffen und dem Transportgas ein Temperaturgradient angelegt wird. Im wärmeren Bereich gehen die Ausgangsmaterialien, z.T. unter Reaktion mit dem Transportgas, in die Gasphase über, während das Reaktionsgleichgewicht im kälteren Bereich der Ampulle die Entstehung der Kristalle begünstigt und das Transportgas wieder frei wird.

4.4 Au(111)

Bei der Untersuchung von funktionalen Molekülen auf Oberflächen werden vielfach Edelmetall-Einkristalle als Substrate verwendet, da diese aufgrund der voll besetzten d -Orbitale nur schwach mit Adsorbaten wechselwirken [108]. Dies gilt insbesondere für Gold-Einkristalle. Diese werden häufig als Standardsystem für die Deposition von Molekülen oder die Präparation selbstorganisierender Schichten verwendet.

Die (111)-Oberfläche von Gold stellt unter den Edelmetallen einen Sonderfall dar, da sie eine charakteristische Überstruktur bildet [109]. Diese trägt dazu bei, dass die Zahl der unabgesättigten Bindungen minimiert wird, die hier ohnehin geringer ausfällt, als bei anderen Kristallfacetten und daher die Oberflächenenergie weiter verringert [54]. Es befinden sich dabei in der obersten Atomlage des Kristalls in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung 23 Atome auf 22 Gitterplätzen. Dies führt zur Bildung von $(22 \times \sqrt{3})$ -Einheitszellen der Überstruktur, in der sich die kubisch flächenzentrierte (fcc) und hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp⁴) abwechseln (siehe Abb. 4.6 (a) und (b)). An den Übergängen zwischen den fcc und hcp-Stapelfolgen wölbt sich die Oberfläche nach außen. Die Verspannung in der Oberfläche bedingt die Bildung von zwei Domänenorientierungen, die um 120° gegeneinander gedreht sind, was zu einem charakteristischen Zickzack-Muster (sog. *herringbone*-Überstruktur) führt.

Dies trägt zur weiteren Energieminimierung der Oberfläche bei [111]. An den Schnittpunkten der Übergänge von fcc- zu hcp-Stapelfolge mit den Domänenwänden, den sog.

⁴Hexagonal close-packed, hexagonal dichtest gepackt

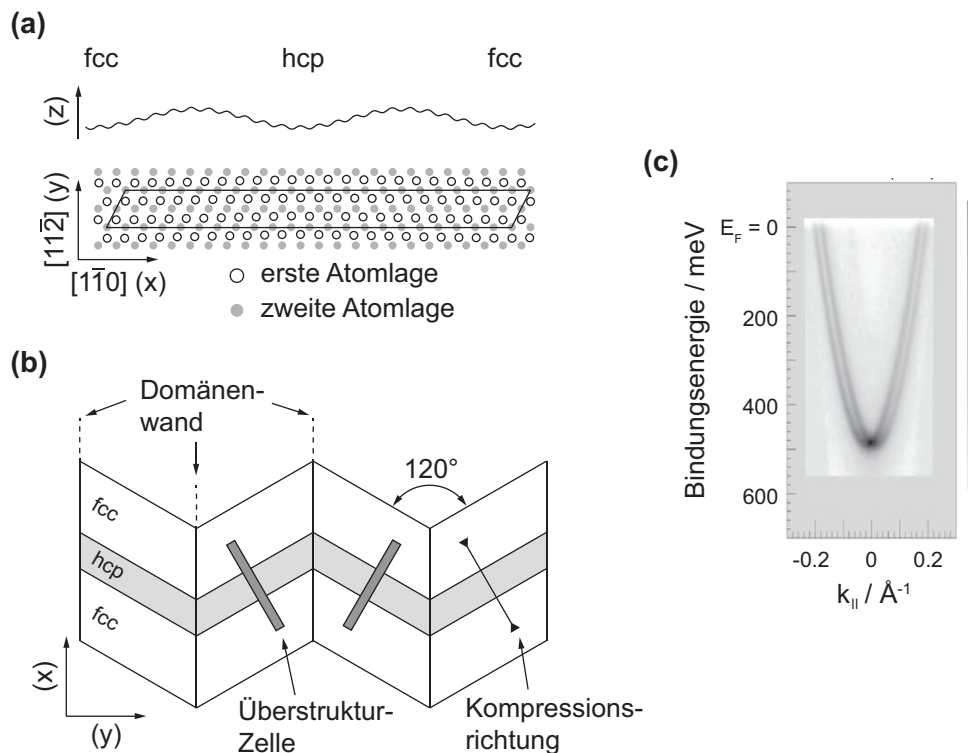


Abbildung 4.6: **(a)** Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche. In der obersten Lage befinden sich 23 Atome auf 22 Gitterplätzen, was zu einer Abwechslung von fcc- und hcp-Stapelfolge führt. Gerade schwarze Linien deuten die Einheitszelle der Überstruktur an. Die Auslenkung senkrecht zur Oberfläche ist ebenfalls angedeutet (nach [110]). **(b)** Schematische Darstellung der sog. *herringbone*-Rekonstruktion mit wechselnden Domänen in fcc- und hcp-Stapelfolge. Die Domänen sind zusätzlich durch die Kompression entlang der Überstruktur-Einheitszelle um 120° gegeneinander gedreht (nach [111]). **(c)** Messung des Au(111)-Oberflächenzustandes bei $T = 50$ K, so dass die Spinaufspaltung sichtbar ist ($h\nu = 21.2$ eV, $\Delta E = 3$ meV) [112].

elbows, befinden sich vergleichsweise reaktive Zentren, die eine Adsorption von Fremdatomen und -molekülen begünstigen [113].

Weiterhin führt der Symmetriebruch an der Oberfläche des Goldkristalls zur Entstehung eines Shockley-artigen Oberflächenzustandes [114] in der lokalen Bandlücke der *s*- und *p*-Bänder am Γ -Punkt. Dieser Zustand existiert nur an der Oberfläche und wird sowohl in den Kristall hinein als auch ins Vakuum stark abgeschwächt. Zudem weist der Oberflächenzustand eine starke Spin-Bahn-Aufspaltung auf, die im Fall von Gold mit einer Spinpolarisation einhergeht [115]. Eine PES-Messung des Au(111)-Oberflächenzustandes mit sichtbarer Spin-Aufspaltung ist Abb. 4.6 (c) gezeigt. Die Rekonstruktion der (111)-Oberfläche hat nur einen kleinen Einfluss auf die elektronische Struktur an der Oberfläche [116].

Um unter UHV-Bedingungen eine gut definierte Oberfläche zu gewährleisten, ist es nötig, diese vor Adsorptionsexperimenten entsprechend zu präparieren. Für Einkristalle wird dazu üblicherweise ein Verfahren aus mehreren Zyklen von Ar-Ionen Bombardement und Erhitzen des Kristalls auf mehrere hundert °C verwendet [117]. Das Ionen-

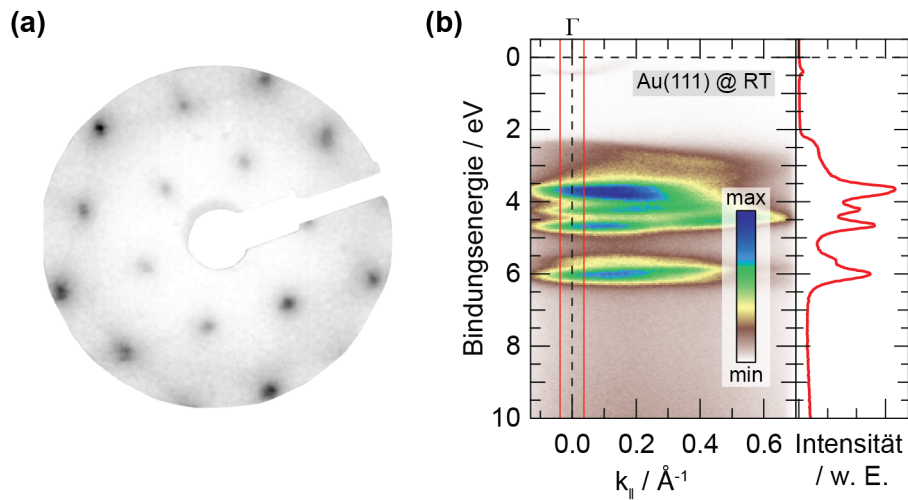


Abbildung 4.7: **(a)** LEED-Aufnahme einer sauberen Au(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur ($E_{\text{kin}} = 64$ eV). Das hexagonale Muster ist gut zu erkennen. **(b)** Ergebnis einer ARPES-Messung ($h\nu = 21.22$ eV, $\Delta E = 20$ meV, Raumtemperatur) an einer sauberen Au(111)-Oberfläche (links, farbkodiert) und einzelne Energieverteilungskurve in einem schmalen Bereich um den Γ -Punkt gemittelt (rot markiert, rechts).

Bombardement wird verwendet, um die obersten Atomlagen des Kristalls abzutragen, wodurch die Oberfläche aufgeraut wird. Das anschließende Erhitzen dient dazu, durch die erhöhte mittlere Diffusionsweglänge der Oberflächen-Atome bei hohen Temperaturen wieder eine atomar glatte Oberfläche herzustellen.

In Abb. 4.7 ist eine LEED⁵-Aufnahme und eine Messung des Valenzbandes nach mehreren Präparationszyklen gezeigt. Auf der LEED-Aufnahme ist gut das hexagonale Muster der Beugungsreflexe zu erkennen, dies belegt eine hexagonale Struktur an der Kristalloberfläche. Die spektrale Signatur des Oberflächenzustandes um den Γ -Punkt in Abb. 4.7 (b) und das klare Auftreten der d -Bänder im Energiebereich von etwa 2–7 eV sprechen ebenfalls für eine gut präparierte, saubere Oberfläche.

⁵Low energy electron diffraction, Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen

Teil II

Ergebnisse

5 Azobenzol

Motivation

Photoschaltbare organische Moleküle sind seit Jahren ein aktives Forschungsgebiet, dies betrifft insbesondere die Untersuchung der Schalteigenschaften nach Adsorption eines Moleküls auf einer Festkörperoberfläche. Die Möglichkeit, strukturelle, optische, elektronische oder magnetische Eigenschaften auf Nanometerskala durch Einstrahlung von Licht verändern zu können, stellt in diesem Zusammenhang einen intuitiven Ansatz auf dem Wege der Entwicklung von technologischen Bauteilen mit neuartiger Funktionalität dar [11, 14, 19]. Speziell die *trans*-zu-*cis*-Isomerisation von Azobenzol wurde bereits in Lösungen [13], in der Gasphase und selbst in Polymeren intensiv untersucht [7, 15] und bietet sich daher als gut verstandenes Modellsystem für die Photoisomerisation von funktionellen organischen Molekülen auf Oberflächen an.

Bisher wurden viele Untersuchungen an Azobenzol-basierten organischen Nanoschaltern mit Edelmetall-Substraten durchgeführt, jedoch zeigen diese Studien vielfach eine durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche stark reduzierte Schalteffizienz [9, 99]. Daher wird in dieser Arbeit der Ansatz verfolgt, die Entkopplung des Moleküls durch die Wahl des Substrates selbst zu erreichen. Zu diesem Zweck werden das semimetallische 1T-TiTe₂ und das halbleitende 1T-HfS₂ aus der Klasse der Übergangsmetalldichalkogenide verwendet, die eine ausgeprägte Schichtstruktur aufweisen und deren Oberflächen daher chemisch abgesättigt sind. Zudem wurden in Valenzbandmessungen an Azobenzol adsorbiert auf 1T-HfS₂ bereits Anzeichen für reversibles Photoschalten beobachtet [118].

Zum Test einer neu entwickelten Verdampfeinheit [48] sowie zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens auf TMDC-Oberflächen wurden Azobenzol und die zwei Derivate *Disperse Orange 3* und „Azo-TATA“ [21] ausgewählt, um unterschiedliche Kopplungsverhalten zu untersuchen. *Disperse Orange 3* weist aufgrund seiner polaren NH₂ und NO₂-Endgruppen stärkere intermolekulare Wechselwirkungen auf, bei Azo-TATA handelt es sich um eine Azobenzol-funktionalisierte Triazatriangulenium-Plattform, deren funktionelle Gruppe senkrecht zur Plattform ausgerichtet ist.

Methoden und Präparation

Bei der Untersuchung von schaltbaren Molekülen auf Festkörperoberflächen kommt der Probenpräparation eine entscheidende Bedeutung zu. So ist unter Anderem sicherzustellen, dass Adsorbatschichten möglichst wenige Verunreinigungen aufweisen, weshalb das Aufbringen im UHV eine gut geeignete Möglichkeit darstellt. Zu diesem Zweck muss ein Weg gefunden werden, die Moleküle von außen steuerbar gezielt auf die Substratoberfläche aufzubringen. Hierzu kann z.B. eine sog. Knudsen-Zelle verwendet werden, bei der Material aus einem geheizten Tiegel verdampft wird. Jedoch weisen viele orga-

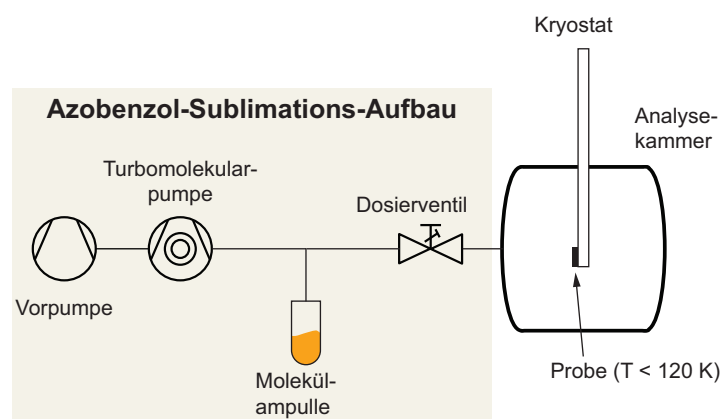


Abbildung 5.1: Aufbau zur Molekül-Sublimation: Eine Quarzglas-Ampulle wird evakuiert und Moleküle aus der Gasphase können über ein Dosierventil in eine Analyse- oder Präparationskammer eingebracht werden, wo sie auf der gekühlten Probe adsorbieren.

nische Materialien nicht die notwendige thermische Stabilität auf, die dafür erforderlich ist. Daher wurde hier der Weg gewählt, den Dampfdruck von Azobenzol auszunutzen und die Moleküle aus einem evakuierten System zu sublimieren und über ein Gasdosierventil in die Mess- bzw. Präparationskammer einzubringen. Es kann damit über den Molekül-Partialdruck und die Expositionszeit der Probe die Schichtdicke bei einem Depositionsschritt kontrolliert werden. Eine solche Vorrichtung wurde in der Arbeitsgruppe entwickelt und erfolgreich zum Einsatz gebracht (Aufbauskitze siehe Abb. 5.1) [48]. Die TMDC-Substrate werden während Präparation und Messung mit Hilfe eines Durchfluss-Kryostaten auf Temperaturen von $T < 120$ K gekühlt, da die Wechselwirkung zu den verwendeten Azobenzol-Derivaten so schwach ist, dass andernfalls kein Aufbringen möglich ist. Die konkreten Depositionszeiten und Partialdrücke an verschiedenen Aufbauten sind in Anhang B dargestellt.

Das Schichtwachstum wurde mit PES überwacht, da anhand der spektralen Signaturen beurteilt werden kann, ob die Molekülschalter intakt auf der Oberfläche adsorbieren. Zudem eignet sich diese Methode aufgrund ihrer Oberflächensensitivität sehr gut, um dünne Filme zu analysieren und Wechselwirkungseffekte wie die Größe von Dipolbarrieren und die Entstehung von chemischen Bindungen an der Grenzfläche zu untersuchen. Als Strahlungsquelle diente bei den Valenzbandmessungen eine He-Gasentladungsquelle ($h\nu = 21.22$ eV). In dem Plasma einer Gasentladung entsteht jedoch auch Strahlung anderer Energien, auch im sichtbaren Spektralbereich. Da der vorhandene Aufbau nicht mit einem Monochromator zur Auswahl bestimmter Spektrallinien ausgestattet ist, können diese hier einen unerwünschten Effekt auf die adsorbierten Azobenzol-Moleküle haben. Um dies zu verhindern, wurde die Strahlführung der Gasentladungsquelle mit einem Aluminium-Filter mit einer Dicke von 200 nm versehen, der Strahlung unterhalb einer Energie von etwa 5 eV herausfiltert [83]. Weitere Details zur Realisierung des Aufbaus werden in Anhang E präsentiert.

Weiterhin ist es wichtig, die Geometrie der Moleküle auf der Substratoberfläche zu kennen und daraus Rückschlüsse auf Wechselwirkungsstärken ziehen zu können, da z.B.

starke Kopplungen zwischen Adsorbat und Substrat im Extremfall zu einer Verformung des Moleküls führen können [119]. Dies kann die Schalteffizienz stark einschränken. Um dies zu untersuchen, wurde die Adsorptionsgeometrie von Azobenzol auf dem semimetallischen TMDC $1T\text{-TiTe}_2$ und dem halbleitenden $1T\text{-HfS}_2$ am Elektronenspeicherring BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin am HE-SGM Strahlrohr mit NEXAFS untersucht. Diese Methode eignet sich gut, um einen größeren Bereich der Probenoberfläche zu untersuchen und den mittleren Neigungswinkel der adsorbierten Moleküle relativ zur Oberfläche zu ermitteln. Ein besonderer Vorteil des Strahlrohrs besteht zudem darin, dass am HE-SGM-Aufbau kaum Verunreinigungen auf den optischen Elementen vorhanden sind. Diese können, wie es an vielen anderen Einrichtungen der Fall ist, zu starken Intensitätseinbrüchen an der Kohlenstoff-Absorptionskante führen, was Absorptionsmessungen in dem zugehörigen Energiebereich sehr schwierig macht.

Die Schalteffizienz der adsorbierten Moleküle wurde unter Beleuchtung der Proben mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 365 nm untersucht. Es kam dabei eine kommerzielle LED-Quelle (Dr. Hönle AG) zum Einsatz, deren Strahlung mit einem optischen Aufbau basierend auf Bauteilen des Mikrobank-Systems der Firma Linos in Richtung der Probe kollimiert wurde. Diese Anordnung ist sehr kompakt und gleichzeitig modular, so dass die Montage an verschiedenen experimentellen Aufbauten problemlos möglich ist. Es können Leistungsdichten von bis zu 70 mW/cm^2 an der Probe realisiert werden. Details des optischen Aufbaus sind in Anhang C zusammengefasst.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass alle drei ausgewählten Molekülschalter mit der Verdampferinheit zerstörungsfrei sublimiert werden können und ein Aufbringen auf die schichtartigen Substrate erfolgreich ist. Weiterhin sind Azobenzol und die beiden verwendeten Derivate unter dem Einfall von VUV-Strahlung einer Gasentladungsquelle stabil, Azobenzol selbst wurde auch mit weicher Röntgenstrahlung erfolgreich untersucht. Die Sublimation ist für Azobenzol bereits bei Raumtemperatur möglich, bei Disperse Orange 3 und Azo-TATA wurde die Vorratsampulle zusätzlich moderat erwärmt. Für Azobenzol wird eine Desorptionstemperatur von $\approx 190 \text{ K}$ beobachtet. Das Schichtwachstum für Disperse Orange 3 und Azo-TATA ist auf den Monolagenbereich begrenzt, was vermutlich auf eine Kombination aus den schwach wechselwirkenden Oberflächen der Substrate und der erhöhten thermischen Energie des Einzelmoleküls in der Gasphase durch das Erwärmen während der Sublimation zurückzuführen ist. Die Wechselwirkungen zwischen Disperse Orange 3 und dem halbleitenden $1T\text{-HfS}_2$ sind sogar so schwach, dass eine Deposition bei dieser Kombination nicht möglich ist.

Die Untersuchungen zeigen weiterhin, dass Azobenzol auf beiden Substraten bei geringen Bedeckungen flach auf der Oberfläche liegend mit Verkippungswinkeln von $< 15^\circ$ adsorbiert, das Multilagenwachstum jedoch ungeordnet stattfindet. Der mittlere Winkel zwischen Molekül und Adsorbatoberfläche liegt dort bei $35 - 45^\circ$. Der Übergang zu ungeordnetem Wachstum ist charakteristisch für das Stranski-Krastanov-Verhalten, bei dem geordnetes Lagenwachstum ab einer bestimmten Schichtdicke in ungeordnetes Inselwachstum übergeht [53]. Weiterhin wurde eine sehr geringe Dipolbarriere von 350 meV auf dem metallischen und 250 meV auf dem halbleitenden Substrat festgestellt.

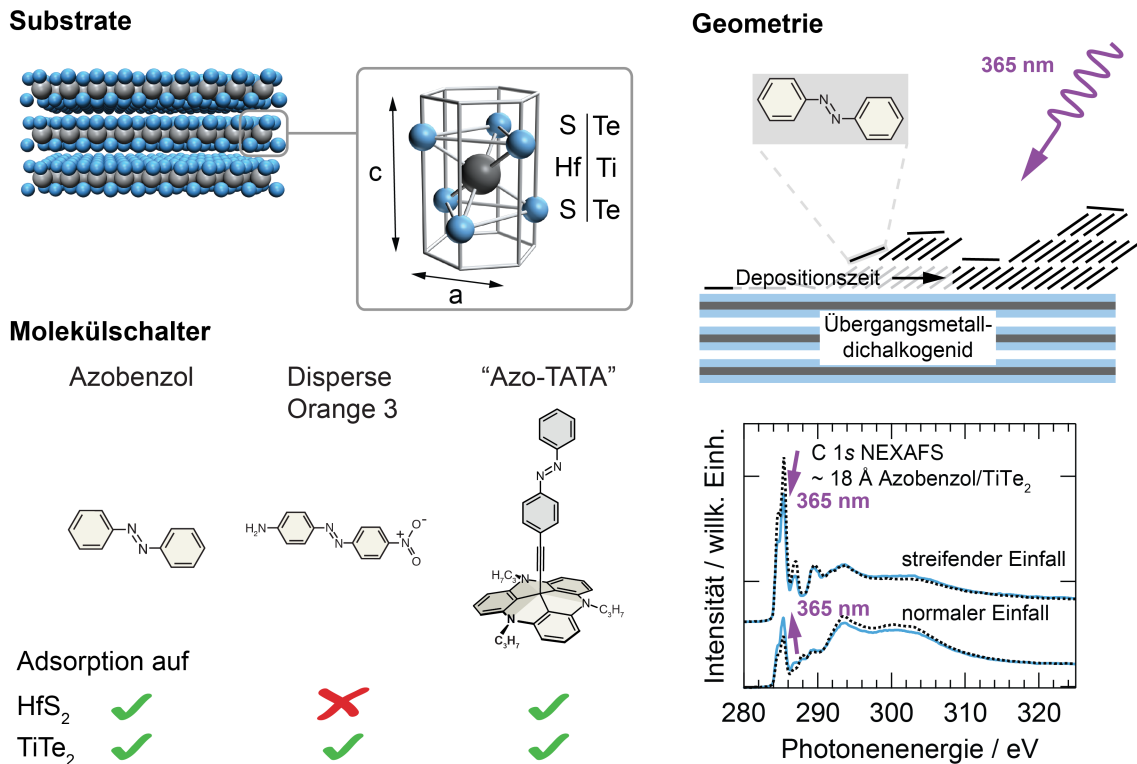


Abbildung 5.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an Azobenzol-basierten Molekülschaltern. Links oben ist die Struktur der TMDC-Substrate dargestellt, links unten die getesteten Molekülschalter mit Angabe, auf welchem Substrat die Adsorption möglich ist. Rechts sind schematisch der Wachstumsmodus und die Adsorptionsgeometrie von Azobenzol gezeigt. Zusätzlich ist ein repräsentativer Datensatz abgebildet, der an der C 1s Absorptionskante für eine 18 Å-Schicht von Azobenzol auf 1T-TiTe₂ aufgenommen wurde. Der Einfluss von Beleuchtung mit 365 nm ist ebenfalls gezeigt.

Bei Beleuchtung mit UV-Licht können bis zu 35% der Moleküle in der obersten Schicht eines Multilagensystems vom *trans*- in den *cis*-Zustand geschaltet werden. Die Ergebnisse der NEXAFS-Untersuchungen bei Monolagen-Bedeckung der Oberfläche deuten ein ähnliches Verhalten an. Die wichtigsten Resultate der verschiedenen Experimente sind in Abb. 5.2 schematisch zusammengefasst.

Zusammenfassung

Insgesamt konnte am Azobenzol/TMDC-Modellsystem gezeigt werden, dass die Wechselwirkungen von Substraten dieser Klasse zu adsorbierten Molekülschaltern unabhängig von der elektronischen Struktur sehr schwach sind. Dies wird sowohl an den ähnlichen Wachstumsmodi auf beiden Substraten, den geringen Dipolbarrieren, als auch an der Ausbeute des *trans*-zu-*cis* Photoschaltens deutlich. Weitere Anzeichen für eine sehr schwache Kopplung zwischen Adsorbat und Substrat sind die niedrige Desorptionstemperatur sowie das Ausbleiben der Adsorption der thermisch angeregten Disperse Orange 3-Moleküle

auf 1T-HfS₂. Daher stellen diese Materialien eine gute Möglichkeit dar, Kopplungsstärken bei der Funktionalisierung von Oberflächen zu reduzieren. Damit bietet es sich als intuitive Alternative an, das reversible Schaltverhalten verschiedener funktionaler Moleküle auf TMDC-Substraten zu untersuchen, bevor deutlich aufwändigere Wege verfolgt werden, um funktionale Einheiten von Molekülschaltern von einer Festkörperoberfläche zu entkoppeln.

Die Ergebnisse der Valenzbandmessungen an Azobenzol, Disperse Orange 3 und Azo-TATA auf den Schichtkristallen 1T-HfS₂ und 1T-TiTe₂ sind in Veröffentlichung [I] in der Zeitschrift *Journal of Physics: Condensed Matter* erschienen. Die ausführliche Studie zur Adsorptionsgeometrie von Azobenzol auf diesen beiden Substraten und der Schaltfähigkeit des Moleküls in Mono- und Multilagenn wurde in Publikation [II] bei *Physical Chemistry Chemical Physics* veröffentlicht (reproduced by permission of the PCCP Owner Societies).

The growth and electronic structure of azobenzene-based functional molecules on layered crystals

J Iwicki¹, E Ludwig¹, J Buck¹, M Kalläne¹, F Köhler², R Herges², L Kipp¹ and K Rossnagel¹

¹ Institute of Experimental and Applied Physics, University of Kiel, D-24098 Kiel, Germany

² Otto-Diels-Institute of Organic Chemistry, University of Kiel, D-24098 Kiel, Germany

E-mail: ludwig@physik.uni-kiel.de

Received 22 December 2011, in final form 13 April 2012

Published 11 September 2012

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/24/394011

Abstract

In situ ultraviolet photoelectron spectroscopy is used to study the growth of ultrathin films of azobenzene-based functional molecules (azobenzene, Disperse Orange 3 and a triazatriangulenium platform with an attached functional azo-group) on the layered metal TiTe₂ and on the layered semiconductor HfS₂ at liquid nitrogen temperatures. Effects of intermolecular interactions, of the substrate electronic structure, and of the thermal energy of the sublimated molecules on the growth process and on the adsorbate electronic structure are identified and discussed. A weak adsorbate–substrate interaction is particularly observed for the layered semiconducting substrate, holding the promise of efficient molecular photoswitching.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Functional molecules whose structural, optical, electrical or magnetic properties can be changed reversibly by external stimuli are ascribed a high potential to form the basis of future nanometre-scale devices with novel functionality [1–5]. Yet, to realize that vision, a fundamental problem needs to be solved, namely, to attach a large number of molecular switches to a solid surface in a way so that robust and efficient switching remains possible. For the drosophila of the research field—the photochromic switch, azobenzene—for example, it is well known that in a solid-state environment not only the optimum wavelength of the light stimulus may shift [6] but also, and more importantly, the photoswitching efficiency tends to be drastically reduced [7–11] compared to the one seen in solution, in the gas phase or in polymer films [2, 12, 13]. These modifications are commonly attributed to chemical bonding, electronic coupling and steric interference between the individual molecular switch and the substrate, on the one hand, and between neighbouring molecular switches on the other hand [14–18]. Evidently, effective decoupling of the

individual molecular switch from its environment becomes the key.

The present study is motivated by the wish to minimize specifically the interactions between a solid surface and adsorbed molecular photoswitches lying presumably flat on top of it. To this end, two layered crystals have been chosen as substrates (figure 1(b)): the d-electron metal TiTe₂ and the semiconductor HfS₂ with a direct and an indirect bandgap of 3.6 eV and 2.85 eV, respectively [19, 20]. This choice should at first guarantee weak chemical bonding due to the chemically saturated surface of layered compounds and, moreover, allow us to assess the role of electronic molecule–substrate coupling. The layered semiconductor HfS₂ in particular is expected to provide a much less interacting surface compared to the commonly used Au, Ag or Cu single crystals on which photoswitching has turned out to be extremely inefficient [7–11, 15, 16].

As molecular photoswitches that are to be adsorbed on the layered compounds, azobenzene and two derivatives have been selected for this work: pure azobenzene as the reference photochromic switch, Disperse Orange 3 (DO3)

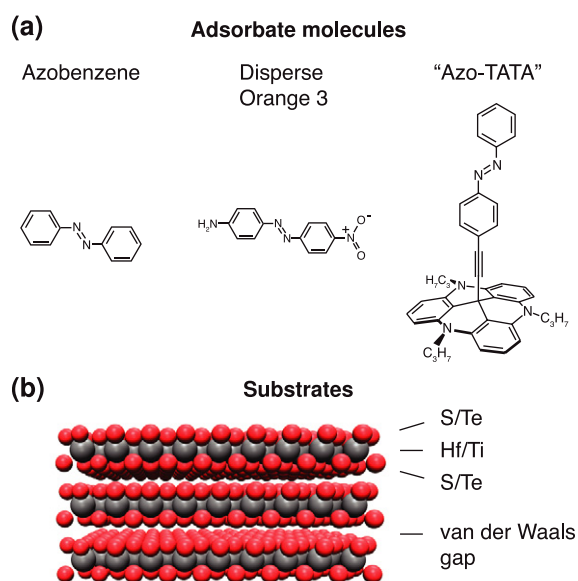


Figure 1. Schematic structures of the adsorbates and substrates used in the present study. (a) Molecular photoswitches: azobenzene, Disperse Orange 3 and azo-TATA (*trans* isomers). (b) Layered transition-metal dichalcogenides: TiTe_2 and HfS_2 .

with its additional NH_2 and NO_2 end groups, and a platform molecule in which the functional azo-group, standing upright, is attached to the central carbon atom of a triazatriangulenium ion (azo-TATA) (figure 1(a)) [21]. The latter two systems have specifically been chosen to get a handle on the effects of intermolecular interactions via polar end groups and via steric interference, respectively. As to the platform system, recent studies have demonstrated the possibility of preparing well-ordered self-assembled monolayers of several azo-TATA subtypes on $\text{Au}(111)$ surfaces [22].

The specific aims of this work are, first, to study the adsorption behaviour of the three selected molecular switches on the two layered substrates, whose electronic structures are distinctively different and, second, to identify possible clues to the expected photoswitching behaviour. For this purpose, we use *in situ* photoelectron spectroscopy to monitor the occupied electronic structure of the various adsorbate–substrate systems during the growth of ultrathin molecular films. Our results indicate non-destructive deposition of all three molecular switches on the layered substrates and particularly suggest the layered semiconductor HfS_2 as a substrate for more efficient molecular photoswitching [23] compared to the commonly studied noble metal surfaces.

2. Methods

Layered substrate single crystals of metallic TiTe_2 and semiconducting HfS_2 were grown by chemical vapour transport using iodine as transport agent, a process known to result in slightly n-doped HfS_2 samples. Clean surfaces were prepared by cleavage *in vacuo*. The work functions are 5.12 eV and 5.5 eV for HfS_2 [24] and TiTe_2 , respectively. As adsorbates, commercial (azobenzene, Sigma-Aldrich) and synthesized (DO3, azo-TATA) molecular switches were used.

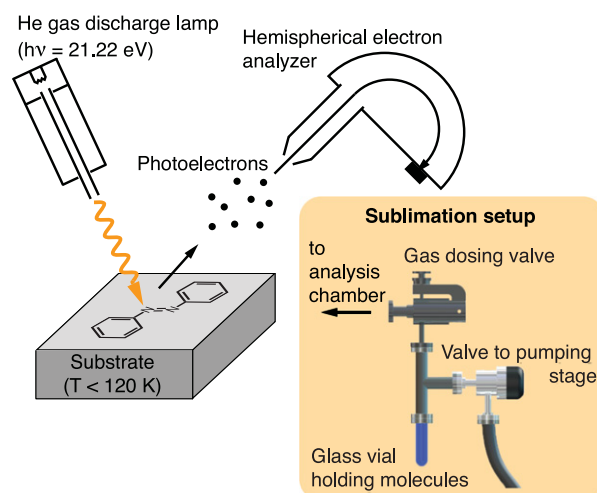


Figure 2. Experimental set-up for *in situ* sample preparation and photoemission experiments. Samples are prepared using a home-built sublimation set-up: organic molecules are introduced into the analysis chamber from an evacuated glass vial via a gas dosing valve. Photoelectron spectra are measured using a He gas discharge lamp and a hemispherical photoelectron analyser. Some key experimental parameters are indicated.

In order to be able to grow intact and contaminant-free molecular films in an ultrahigh vacuum environment, a sublimation set-up was developed whose basic element is a quartz glass vial holding the molecules (see the inset of figure 2). The vial is connected to the main chamber via a leak valve as well as to a pumping stage so that, prior to guiding the molecules into the main chamber, they can be sublimated under vacuum conditions, applying heat if necessary (azobenzene: $T \approx 20^\circ\text{C}$; DO3: $T \approx 100^\circ\text{C}$; azo-TATA: $T \approx 60^\circ\text{C}$). During sample preparation, the sublimation process and material consumption are monitored visually. In the present study, the samples were held at temperatures below 120 K and the maximum deposition times ranged from 14 min (azobenzene) over 65 min (DO3) to 165 min (azo-TATA). From the attenuation of the TiTe_2 photoemission signal at the Fermi level, the corresponding film growth rates could be estimated as $(1.21 \pm 0.8) \text{ \AA min}^{-1}$ (azobenzene), $(0.08 \pm 0.04) \text{ \AA min}^{-1}$ (DO3) and $(0.03 \pm 0.02) \text{ \AA min}^{-1}$ (azo-TATA).

The photoemission spectra were acquired in normal emission geometry using a He gas discharge lamp ($h\nu = 21.22 \text{ eV}$) and a hemispherical electron analyser (Specs Phoibos 150). All spectra were taken with a total energy resolution of 42 meV at sample temperatures $< 120 \text{ K}$ and corrected for by subtracting a Tougaard background [25]. Radiation damage of the molecules due to 21.22 eV photons was not observed during the measurements.

For the case of DO3, theoretical gas-phase spectra of monomers and dimers were simulated using the results of outer valence Green's function (OVGF) calculations (basis set TZVP) [26, 27]. The calculated ionization energies were converted to binding energies by subtracting the work function of the corresponding substrate. The calculated binding energies and orbital characters of the highest occupied

Table 1. Binding energies and orbital characters of selected DO3-monomer molecular orbitals as obtained from OVGf calculations. The work function of TiTe_2 (5.5 eV) was subtracted to convert ionization potentials into binding energies.

Orbital (HOMO-N)	Binding energy (eV)	Character
0	2.077	π MO incl. NH_2 and $\text{N}=\text{N}$ (binding)
1	3.198	Lone pair $\text{N}=\text{N}$
2	3.723	π MO completely delocalized incl. NH_2 and NO_2
3	3.777	π MO at aminobenzene unit
4	4.007	π MO at nitrobenzene unit
5	5.260	π MO at nitro group
6	5.452	σ MO at NO_2 and benzene
7	5.505	π MO incl. $\text{N}=\text{N}$ and NH_2

Table 2. Binding energies and orbital characters of selected molecular orbitals of DO3 dimers formed of molecules lying on top of each other as obtained from OVGf calculations. The work function of TiTe_2 (5.5 eV) was subtracted to convert ionization potentials into binding energies.

Orbital (HOMO-N)	Binding energy (eV)	Character
0	1.557	π MO incl. NH_2 and $\text{N}=\text{N}$ (binding)
1	1.759	
2	3.044	Lone pair $\text{N}=\text{N}$
3	3.090	
4	3.208	π MO incl. NH_2 and $\text{N}=\text{N}$ with repulsive $\pi-\pi$ interactions
5	3.259	π MO at phenyl with repulsive $\pi-\pi$ interactions
6	3.260	$\pi-\pi$ interactions
7	3.854	π MO with attractive $\pi-\pi$ interactions
8	3.927	Mostly localized at benzenes
9	3.972	
10	4.919	π MO at phenyl- NH_2 and $\text{N}=\text{N}$
11	5.420	π MO at NO_2
12	5.422	
13	5.477	π MO at phenyl- NH_2 and $\text{N}=\text{N}$
14	5.583	σ MO at NO_2
15	5.587	

molecular orbitals are listed in table 1 for the single molecule and in table 2 for the case of dimers consisting of molecules lying on top of each other. Only orbitals up to binding energies of ~ 5.5 eV are shown because at higher binding energies the level structures are less accurate and more densely spaced so that the assignment of orbital characters to spectral features becomes ambiguous. In the simulation of the photoemission spectra, the calculated energy levels were broadened by Voigt profiles with both Lorentzian and Gaussian full widths at half-maximum of 300 meV and for all molecular levels equivalent photoionization cross sections were assumed.

3. Results and discussion

We start with the simplest adsorbate. Figure 3 shows the evolution of the valence electronic structure during

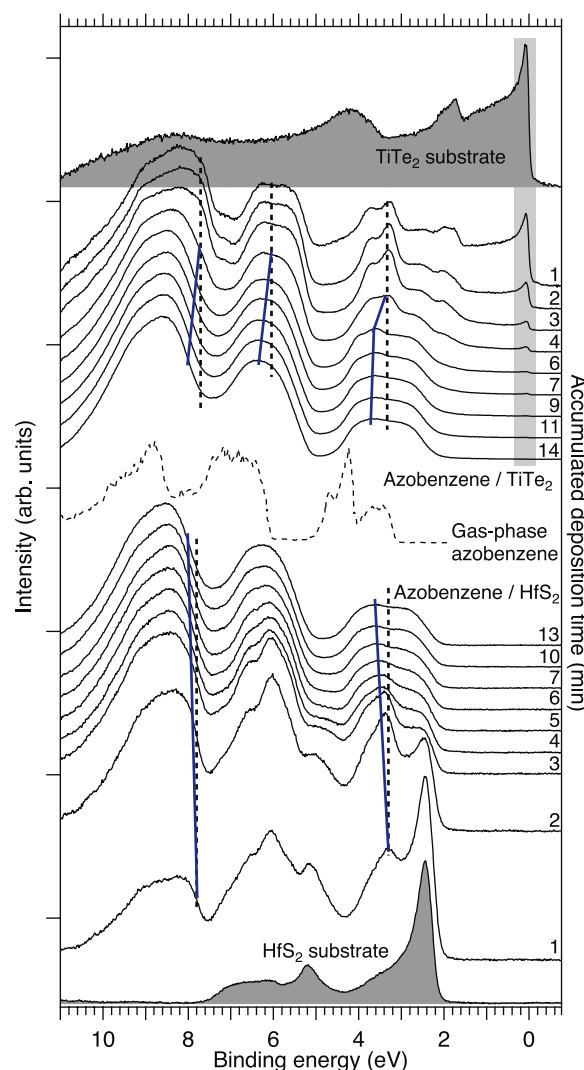


Figure 3. Valence-band photoemission spectra of azobenzene adsorbed on metallic TiTe_2 (top) and semiconducting HfS_2 (bottom) as a function of accumulated deposition time. An experimental spectrum of gas-phase azobenzene (middle, dashed line) is also shown [28] (referenced to the vacuum level of TiTe_2). Blue (grey) solid lines illustrate a small rigid shift towards higher binding energies with increasing deposition time. The grey bar in the upper half highlights the spectral feature of the TiTe_2 substrate whose intensity is plotted as a function of deposition time in figure 4.

deposition of pure azobenzene on the two different substrates, metallic TiTe_2 (upper part) and semiconducting HfS_2 (lower part), and compares the results to a measured gas-phase *trans*-azobenzene spectrum (middle) [28].

Starting with the normal emission spectrum of pristine TiTe_2 (top of figure 3) and following the spectral evolution upon azobenzene adsorption, molecular orbitals are seen to dominate the spectra after a deposition time of about 3 min, while at the same time prominent spectral features of the substrate at binding energies of about 2 and 4 eV are strongly suppressed. Then, for longer deposition times, a continuous rigid spectral shift towards higher binding energies can be observed (as indicated by the blue lines in the upper part of figure 3). Since the overall shape and separation of characteristic spectral features agree remarkably

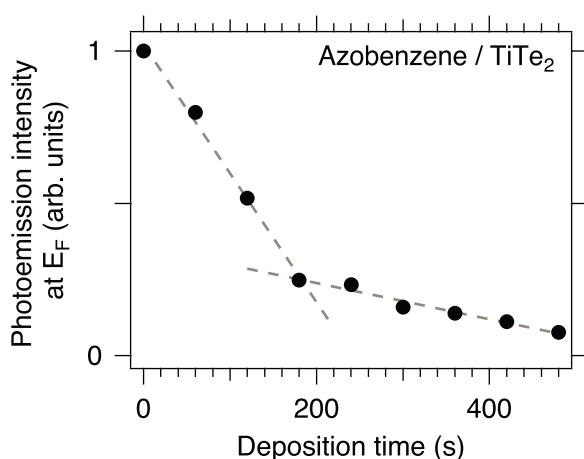


Figure 4. Intensity of the TiTe_2 substrate emission at the Fermi energy E_F as a function of azobenzene deposition time (see spectral feature marked by grey bar in figure 3). The rate of the intensity decrease changes after the third deposition step (illustrated by the dashed grey lines), indicating a change to island growth after the first monolayer has formed (Stranski–Krastanov growth).

well with the ones seen in the measured gas-phase spectrum of *trans*-azobenzene [28], we may first of all assume a clean and non-destructive deposition process. Note that the work function of the TiTe_2 substrate was subtracted from the ionization potentials of the gas-phase spectrum to convert them into binding energies. Moreover, the small rigid shift of about 0.6 eV between the spectra of gaseous and adsorbed azobenzene indicates weak adsorbate–substrate coupling, a conclusion that is also supported by the relatively low azobenzene desorption temperature of ~ 190 K generally seen in our experiments (results not shown).

Concerning the growth mode, we may associate the rigid spectral shift observed for deposition times >3 min with a continuous reduction of the interaction between the photoholes created in the azobenzene film and the conduction electrons in the substrate. Such reduced interaction is known to occur during molecule deposition due to the polarization of surrounding molecules which will become more efficient with increasing layer thickness. Interactions with substrate electrons are therefore reduced and the resulting spectral shift is a well-known spectroscopic signature of multilayer growth [29].

From the observed time dependence of the substrate-related photoemission intensity at the Fermi energy E_F (zero binding energy) in figure 4 we estimate a final film thickness of ~ 17 Å (for the maximum deposition time of 14 min), assuming a photoelectron mean free path of ~ 10 Å [30]. Notably, the evolution of the E_F photoemission intensity (figure 4) reveals a distinct change of slope at a deposition time of about 3 min (corresponding to an estimated film thickness of 5.1 ± 2.4 Å), which we attribute to the onset of three-dimensional island growth on top of the first complete layer(s) (Stranski–Krastanov growth) [31, 32].

When azobenzene is deposited on the layered semiconductor HfS_2 , the observed spectral effects are similar. Again, prominent substrate features at binding energies of

2.4 and 5.1 eV are suppressed after a deposition time of 3–4 min (lower part of figure 3), and for longer deposition times, the observed lineshapes and separations of molecular emissions are almost identical to the ones of the azobenzene/ TiTe_2 system. Note that the gas-phase spectrum shown in figure 3 is referenced to the vacuum level of TiTe_2 and would have to be shifted to increased binding energies by 380 meV to account for the work function difference between the TiTe_2 and HfS_2 substrates. The rigid shift between the spectra of gaseous and adsorbed azobenzene now amounts to approximately 1 eV, indicating a slightly different adsorbate–substrate interaction in the first molecular layer as compared to azobenzene on TiTe_2 . A more pronounced difference is that for the azobenzene/ HfS_2 system already after the second deposition step a small rigid spectral shift towards higher binding energies is observed (as indicated by the blue lines in the bottom part of figure 3). The early onset of the polarization shift indicates a faster increase of the surface molecule–substrate distance as compared to the metallic substrate. Therefore, we conclude that azobenzene deposition on HfS_2 probably results in island growth from the beginning (Volmer–Weber growth) [32] and that the azobenzene–substrate interaction is therefore weaker for the semiconducting substrate. Heating of the samples to temperatures of ~ 160 K (data not shown) did not reveal temperature-dependent changes of the photoemission spectra.

We now move on to the more complex molecular systems DO3 and azo-TATA and study their adsorption behaviour in comparison to the one observed for pure azobenzene.

Unfortunately, our attempts to deposit DO3 on the layered semiconductor HfS_2 failed, presumably because of the high adsorbate thermal energy (the highest sublimation temperature of the molecular systems studied in this work) in combination with the semiconducting substrate (weaker electronic coupling). The deposition-time-dependent photoemission spectra of DO3 adsorbed on the layered metal TiTe_2 are shown in figure 5(a).

Compared to the spectra of adsorbed pure azobenzene, three differences become apparent. First, even for the longest deposition times, the DO3 film thickness is limited to about 5 Å, as is particularly indicated by the persistence of the substrate photoemission signal at E_F . Second, some DO3-derived spectral features, specifically at binding energies >7 eV, appear more pronounced when compared with similar features in the azobenzene spectra in figure 3. This effect may result from the lower molecular film thickness as well as from ordering of the adsorbed molecules [33]. Third, an additional weak molecular feature emerges at a binding energy of about 1 eV, as highlighted in the zoomed-in spectral region (red curve) in figure 5(a).

A spectral feature at such low binding energy is generally expected for larger molecular systems [34]. Here, it suggests the formation of DO3 dimers due to hydrogen bonding between the end groups of two DO3 molecules. This assumption is corroborated by the simulated valence-band spectra of both a DO3 monomer and a DO3 dimer shown at the bottom of figure 5(a), indicating that the highest occupied level could indeed originate from orbitals involved

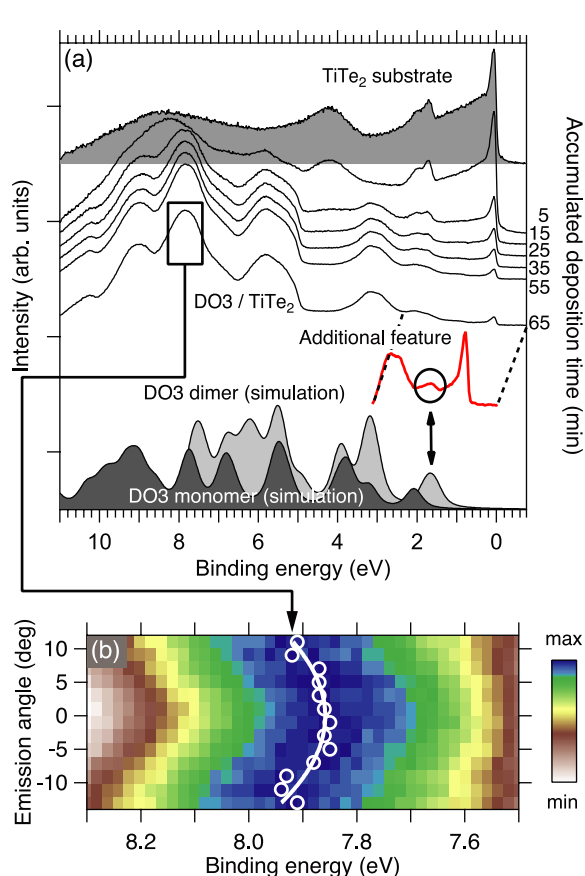


Figure 5. (a) Valence-band photoemission spectra of Disperse Orange 3 adsorbed on metallic TiTe_2 as a function of accumulated deposition time (upper part). The red curve shows a zoomed-in region of the spectrum recorded after a deposition time of 65 min; it is shifted by 720 meV to illustrate the assignment of the additional peak to a dimer-like feature. At the bottom, simulated gas-phase spectra of a DO3 monomer (dark grey filling) and a DO3 dimer (light grey filling) are shown. (b) Energy dispersion of the molecular orbital marked by the box in (a) as a function of photoelectron emission angle.

in dimer formation. Moreover, the calculations predict that these orbitals are partly located at the NH_2 groups (see table 2) and that the highest occupied orbital of the monomer should be located at a higher binding energy (see table 1). We note that the overall rather poor agreement between simulated and experimental data most likely originates from the very simple assumptions used in calculating the theoretical valence-band spectra from binding energies of the molecular orbitals.

Further evidence of intermolecular ordering is derived from the angle-resolved photoemission spectra depicted in figure 5(b). The symmetric dispersion of up to 90 meV of the emission centred at 7.9 eV may originate from the angle-dependent spectral weight distribution of different molecular orbitals. As the emission angle is varied, the intensity of some molecular features may change due to the fixed orientation of the molecules relative to the substrate surface. This effect can be generally observed for highly ordered systems [35].

Considering the low intensity of the dimer-like feature at 1 eV and the weak energy dispersion of the peak at 7.9 eV,

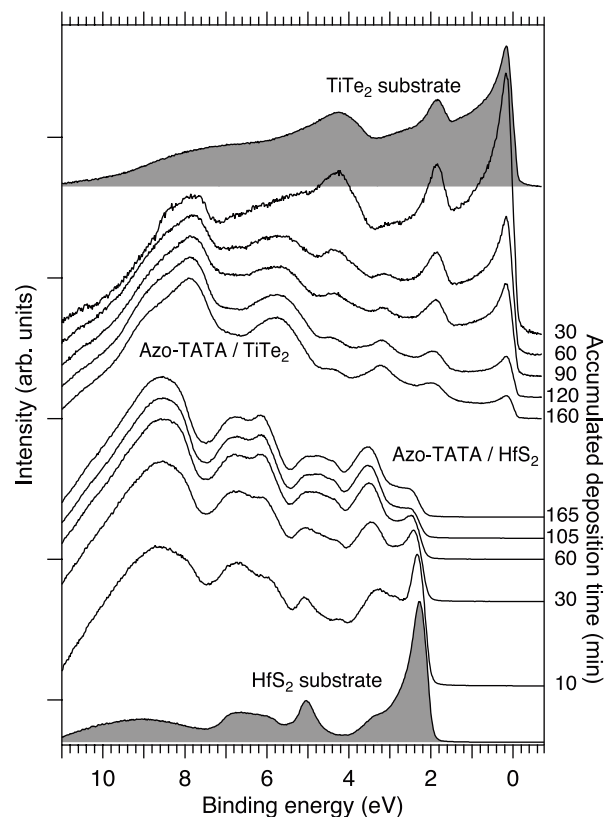


Figure 6. Valence-band photoemission spectra of azo-TATA adsorbed on metallic TiTe_2 (top) and semiconducting HfS_2 (bottom) as a function of accumulated deposition time.

however, only a small fraction of the adsorbed DO3 molecules is assumed to arrange in ordered domains or to form dimers.

Finally, figure 6 shows how the valence electronic structure evolves when the rather large platform molecule azo-TATA is deposited on TiTe_2 (upper part) and HfS_2 (lower part).

Notably, for both substrates, clear molecular features emerge in the photoemission spectra series, suggesting non-destructive sublimation and deposition of the molecular system. Again, compared to azobenzene, the deposition times are significantly longer and, similar to DO3, even at the longest deposition times the achieved film thickness is limited to ~ 5 Å for both substrates, indicating (sub)monolayer-like adsorption of azo-TATA independent of the substrate electronic properties.

Comparing the spectra of azo-TATA on HfS_2 with the ones of azo-TATA on TiTe_2 , we observe a slight overall shift towards higher binding energies, which can readily be identified when looking at the broad molecular features around 7.7 eV (TiTe_2) and 8.6 eV (HfS_2). As in the case of azobenzene, this shift points to slightly different adsorbate–substrate coupling on the surfaces of the two layered compounds. Further spectral differences may be related to substrate-dependent molecular orientation or ordering, but are hard to analyse in detail because of the persistent, superimposed substrate features in the spectra and because of the lack of theoretical studies on this complex molecule.

4. Conclusions

Our *in situ* photoemission spectroscopy results on the adsorption behaviour of three selected azobenzene-based photoswitches (azobenzene, DO3 and azo-TATA) on the surfaces of two layered substrates with distinctly different electronic properties (metallic TiTe₂ and semiconducting HfS₂) suggest some overall conclusions with potential relevance to molecular switching at these surfaces.

First, the emergence of distinct molecular features in all series of photoemission spectra shown provides evidence for the adsorption of intact molecular switches, even in the case of the large azo-TATA system. The key here certainly seems to be to sublime at low dosing temperatures rather than to evaporate the molecules at high temperatures.

Second, for the different adsorbate–substrate combinations different growth modes are observed. In the case of pure azobenzene, three-dimensional island growth and layer-plus-island growth are obtained for the semiconducting and metallic substrate, respectively. For DO3 and azo-TATA, on the other hand, the growth, when successful, is limited to (sub)monolayers, presumably because of the higher sublimation temperatures during preparation. For DO3, in addition, indications of dimerization and molecular ordering are observed, possibly due to the formation of hydrogen bonds between the end groups of the DO3 molecules.

Third, the impossibility to grow DO3 on the semiconductor HfS₂ and the substrate-dependent growth mode for azobenzene suggest weaker adsorbate coupling to the layered semiconductor compared to the layered metal. This observation most probably reflects a weaker electronic interaction of the adsorbates with the semiconducting substrate.

In conclusion, with the goal of effective molecular switching at surfaces in mind, we may predict that a sub-monolayer of azobenzene will better switch on semiconducting HfS₂ as on metallic TiTe₂ and that the photoinduced switching of DO3 and other azobenzene derivatives with polar end groups will be strongly suppressed on any substrate due to intermolecular interactions, despite the fact that manipulation with an STM tip allows for reversible changes of the orientation of DO3 dimers [36]. In this respect we conclude that azo-TATA complexes are most promising surface photoswitches because film growth seems to be intrinsically limited to a monolayer and the ‘platform approach’ should provide sufficient space between the functional azo-groups and almost complete decoupling from the substrate surface [22].

Acknowledgments

We thank Jens Kubitschke and Claudia Bornholdt for providing the Disperse Orange 3 and azo-TATA molecules and Thorsten Kampen and Philipp Schmidt-Weber for helpful suggestions concerning the design of the sublimation set-up. This

work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft via Sonderforschungsbereich 677.

References

- [1] Hugel T, Holland N, Cattani A, Moroder L, Seitz M and Gaub H 2002 *Science* **296** 1103
- [2] Yu Y, Nakano M and Ikeda T 2003 *Nature* **425** 145
- [3] Rosario R, Gust D, Garcia A A, Hayes M, Taraci J L, Clement T, Dailey J W and Picraux S T 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 12640
- [4] Browne W and Feringa B 2006 *Nature Nanotechnol.* **1** 25
- [5] Balzani V, Credi A and Venturi M 2008 *ChemPhysChem* **9** 202
- [6] Dürr H and Bouas-Laurent H 2003 *Photochromism: Molecules and Systems* (Amsterdam: Elsevier)
- [7] Hagen S, Leyssner F, Nandi D, Wolf M and Tegeder P 2007 *Chem. Phys. Lett.* **444** 85
- [8] Comstock M J et al 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 038301
- [9] Tegeder P, Hagen S, Leyssner F, Peters M, Hecht S, Klamroth T, Saalfrank P and Wolf M 2007 *Appl. Phys. A* **88** 465
- [10] Comstock M J, Levy N, Cho J, Berbil-Bautista L, Crommie M F, Poulsen D A and Fréchet J M J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 123107
- [11] Alemani M, Selvanathan S, Ample F, Peters M V, Rieder K H, Moresco F, Joachim C, Hecht S and Grill L 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 10509
- [12] Birnbaum P P and Style D W G 1954 *Trans. Faraday Soc.* **50** 1192
- [13] Mita I, Horie K and Hirao K 1989 *Macromolecules* **22** 558
- [14] Kumar A S, Ye T, Takami T, Yu B-C, Flatt A K, Tour J M and Weiss P S 2008 *Nano Lett.* **8** 1644
- [15] Wolf M and Tegeder P 2009 *Surf. Sci.* **603** 1506
- [16] McNellis E, Meyer J, Baghi A D and Reuter K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 035414
- [17] Gahl C, Schmidt R, Brete D, McNellis E R, Freyer W, Carley R, Reuter K and Weinelt M 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 1831
- [18] Safei A, Henzl J and Morgenstern K 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 216102
- [19] Rosnagel K, Kipp L, Skibowski M, Solterbeck C, Strasser T, Schattke W, Voß D, Krüger P, Mazur A and Pollmann J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125104
- [20] Traving M, Seydel T, Kipp L, Skibowski M, Starrost F, Krasovskii E E, Perlov A and Schattke W 2001 *Phys. Rev. B* **63** 035107
- [21] Baisch B, Raffa D, Jung U, Magnussen O M, Nicolas C, Lacour J, Kubitschke J and Herges R 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 442
- [22] Kuhn S, Baisch B, Jung U, Johannsen T, Kubitschke J, Herges R and Magnussen O 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 4481
- [23] Iwicki J, Ludwig E, Kalläne M, Buck J, Köhler F, Herges R, Kipp L and Rosnagel K 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 063112
- [24] Manzke R and Skibowski M 1994 *Landolt–Börnstein: Group III Condensed Matter* vol 23b (Berlin: Springer) p 84
- [25] Tougaard S 1989 *Surf. Sci.* **216** 343
- [26] Cederbaum L S 1975 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **8** 290
- [27] Cederbaum L S, Schirmer J, Domcke W and von Niessen W 1977 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **10** L549
- [28] Kobayashi T, Yokota K and Nagakura S 1975 *J. Electron Spectrosc.* **6** 167

- [29] Kaindl G, Chiang T C, Eastman D E and Himpsel F J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 1808
- [30] Seah M P and Dench W A 1979 *Surf. Interface Anal.* **1** 2
- [31] Smith D L 1995 *Thin-Film Deposition: Principles and Practice* (New York: McGraw-Hill)
- [32] Attard G and Barnes C 1998 *Surfaces* (Oxford: Oxford University Press)
- [33] Freund H J and Neumann M 1988 *Appl. Phys. A* **47** 3
- [34] Oleandri A and Missiroli M 2002 *Proc. Int. School of Physics Enrico Fermi: Organic Nanostructures: Science and Applications* (Amsterdam: IOS Press)
- [35] Azuma Y, Hasebe T, Miyamae T, Okudaira K, Harada Y, Seki K, Morikawa E, Sailee V and Ueno N 1998 *J. Synchrotron Radiat.* **5** 1044
- [36] Henzl J, Mehlhorn M and Morgenstern K 2007 *Nanotechnology* **18** 495502

Electronic structure, adsorption geometry, and photoswitchability of azobenzene layers adsorbed on layered crystals

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 20272

Eric Ludwig,^{*a} Thomas Strunskus,^b Stefan Hellmann,^a Alexei Nefedov,^c Christof Wöll,^c Lutz Kipp^a and Kai Rossnagel^a

Mono- and multilayers of the molecular photoswitch azobenzene were adsorbed on two layered transition-metal dichalcogenides, semiconducting HfS₂ and metallic TiTe₂, at temperatures of 80–120 K and investigated *in situ* using valence-band and core-level photoelectron spectroscopy as well as near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy. The spectroscopic results indicate similar growth modes on the two substrates. In the monolayer systems, the azobenzene molecules tend to lie flat on the surface with average tilt angles of < 15°, whereas the multilayer systems show a larger average tilt angle of 35–45°, depending on substrate surface conditions. The chemical environment of azobenzene, as investigated by XPS, does not change significantly from mono- to multilayers suggesting weak adsorbate–substrate coupling for the molecular layer that forms the interface with the substrate. Irradiation with ultraviolet light with a wavelength of 365 nm leads to a partial rearrangement of the adsorbed azobenzene molecules with a *trans*-to-*cis* conversion of up to 35%.

Received 17th July 2013,
Accepted 14th October 2013

DOI: 10.1039/c3cp53003e

www.rsc.org/pccp

1 Introduction

In recent years, molecules with switchable structural, optical, electrical, or magnetic properties have gained considerable attention as a possible basis for future nanoscale devices with novel functionality.^{1–4} In particular, systems whose characteristics can be reversibly switched by optical stimuli may present an intriguing possibility to create functional surfaces.^{5,6} However, to realize such systems the switchable molecules have to be attached to a solid surface in a way that efficient and reversible photoswitching is possible.

Probably the most studied molecular photoswitch is azobenzene (see Fig. 1b) which can be efficiently switched from the planar *trans*- to the three-dimensional *cis*-state and back in solution, in the gas phase, and also in polymer films.^{7,8} On surfaces, however, azobenzene photoswitching efficiencies are known to be drastically reduced due to electronic and structural interactions between the molecular switches and the substrate and between neighboring molecular switches.^{9,10} Specifically, the commonly used noble metal substrates have proven to be problematic, even with the introduction of bulky spacer groups^{11–15}

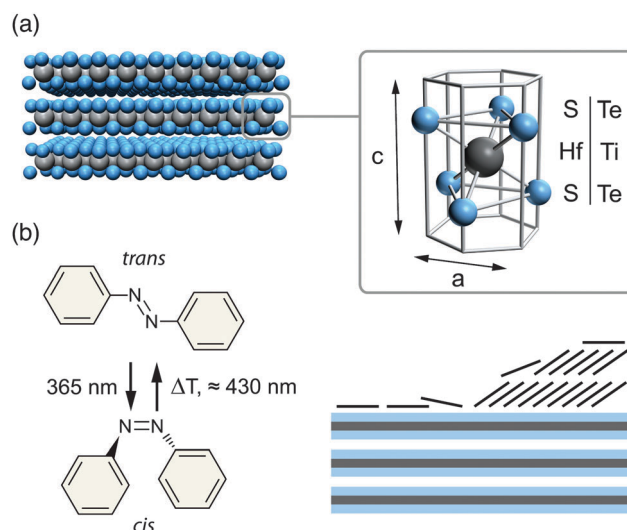


Fig. 1 (a) Illustration of the structure of the layered compounds used as substrates in this work (left) and the unit cell of the 1T structure with octahedral coordination of the transition-metal atom (right). (b) Schematic of both azobenzene isomers and conversion methods as well as side view representation of mono- and multilayers of *trans* isomers on a layered substrate.

^a Institute of Experimental and Applied Physics, University of Kiel, D-24098 Kiel, Germany. E-mail: ludwig@physik.uni-kiel.de

^b Institute for Materials Science – Multicomponent Materials, University of Kiel, D-24143 Kiel, Germany

^c Institute of Functional Interfaces, Karlsruhe Institute of Technology, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

and platform-like molecules^{16,17} in order to increase the distance of the azobenzene group from the surface and from its neighbors. Another strategy to electronically decouple photoswitches from the substrate involves the use of thin insulating films.^{18,19}

But this approach has also yielded reduced photoisomerization cross sections.^{18,19}

Here, we further explore the idea to reduce the molecule–substrate interactions of flat-lying azobenzene molecules *via* the use of layered transition-metal dichalcogenides (TMDC) as substrates.^{20,21} These compounds consist of strongly bound chalcogen–metal–chalcogen triple layers which are held together by weak van der Waals-like forces (Fig. 1a), so that by cleaving these crystals an atomically flat and chemically saturated surface is easily obtained. Moreover, the TMDC family offers a wide spectrum of electronic properties, ranging from semiconducting over semi-metallic and metallic to superconducting behavior.²² This electronic tunability together with the absence of broken bonds and surface reconstructions seems to offer a promising way to reduce the interactions of adsorbed functional molecules with the substrate compared to the commonly used Au, Ag, or Cu single crystals.

In this work, we use semiconducting HfS₂ and metallic TiTe₂ layered crystals as substrates. Both materials exhibit the 1T structure in which one transition-metal atom is octahedrally coordinated by six chalcogen atoms (Fig. 1a). The valence electronic structure of azobenzene on such substrates has previously been investigated.^{20,21} Here, we will first clarify how the electronic *and structural* properties of the azobenzene–substrate interface depend on the substrate electronic structure and the adsorbate layer thickness. We will then determine to which degree the adsorbed azobenzene molecules can be photoswitched upon irradiation with 365 nm light. The growth processes are monitored using ultraviolet angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES), while near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are used to determine the adsorption geometries and photoinduced changes for different layer thicknesses. Our spectroscopic results show similar growth modes and adsorption geometries for azobenzene molecules on both layered substrates. In both cases rather flat-lying and weakly physisorbed molecules are observed starting from the formation of the first monolayer. Our results further suggest that it is possible to partially switch the molecules from the *trans* to the *cis* state by UV irradiation of both substrates.

2 Experimental details

Single crystals of HfS₂ and TiTe₂ were grown by chemical vapor transport using iodine as the transport agent. This process typically results in slightly n-doped HfS₂ samples. The literature values for the work functions are 5.12 eV and 5.5 eV for HfS₂ and TiTe₂, respectively.^{23–25} The semiconducting compound HfS₂ has an indirect band-gap of 2.85 eV and a direct one of 3.6 eV.²⁶ Clean crystal surfaces were prepared by cleaving *in vacuo* and azobenzene molecules (Sigma-Aldrich) were deposited *in situ* using a home-built sublimation setup.²⁰

ARPES spectra were recorded using a He gas-discharge source ($h\nu = 21.22$ eV) and a hemispherical SPECS Phoibos 150 photoelectron analyzer in a normal emission geometry. For these measurements, the energy resolution was ≈ 40 meV.

Sample work functions were determined by fitting an error function to the measured secondary electron cutoff. The ionization potentials IP were determined *via* the expression $IP = h\nu - (E_{\text{cutoff}} - E_{\text{VBE}})$, where E_{cutoff} is the position of the secondary electron cutoff and E_{VBE} the position of the valence-band edge. The electron affinity can be determined by subtraction of the band gap from the ionization potential. We assumed a gap of 3.45 eV between the highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) for azobenzene.³¹ For the determination of the electron affinity of HfS₂, the indirect band-gap value was used.

NEXAFS measurements were performed at the HE-SGM beamline at BESSY II in a partial electron yield detection mode with retarding voltages of -150 V and -250 V for the C 1s and N 1s absorption edges, respectively.²⁷ A beamline energy resolution of $E/\Delta E \approx 800$ was used. Variable polarization conditions were realized by rotating the sample around the polar axis of the manipulator. Throughout the paper, NEXAFS spectra are labelled “normal incidence”, if the electrical field vector of the incident X-rays is oriented parallel to the substrate surface and “grazing incidence” for an angle of 30° between the field vector and the substrate surface. The raw NEXAFS data were processed by subtracting a background of the corresponding clean substrate and normalizing to the monochromator flux obtained from a clean gold sample. The degree of linear polarization at the beamline is 0.91. The spectra recorded at the C 1s edge are normalized at a photon energy of 329 eV which is far above the ionization threshold and should therefore be a direct measure of the adsorbate coverage. Likewise, the N 1s absorption spectra were normalized at a photon energy of 444 eV. The orientation of the azobenzene molecules with respect to the substrate surface is determined from the polarization dependencies of the C 1s and N 1s π^* -resonances. Specifically, the orientation of the transition dipole moment of specific molecular bonds with respect to the surface normal can be determined from the NEXAFS contrast. By taking the geometry of the molecules and the probability density of the molecular orbitals into account, the tilt angle of specific bonds can be deduced.²⁸ Tilt angle errors were estimated from the influence of the $\pm 5^\circ$ experimental uncertainty of the manipulator polar angle on the fit result and from the standard deviation of the fitted parameters.

For the XPS measurements, a hemispherical VG Scienta R3000 analyzer was used. The total energy resolution $E/\Delta E$ was about 800. All XPS spectra were recorded in a normal emission geometry. Adsorbate layer thicknesses were determined from the attenuation of the S 2p and Te 4d substrate core-levels after azobenzene deposition and taking the mean electron escape depth into account for the respective kinetic energies. Specifically, the layer thickness d was determined as $d = -\ln(I_d/I_s) \cdot \lambda_{\text{IMFP}}$, where I_s is the intensity of a photoemission feature of the clean substrate, I_d the intensity of the same feature after azobenzene deposition, and λ_{IMFP} the electron inelastic mean free path for the respective kinetic energies given by the modified Bethe equation for the appropriate material parameters.^{29,30} Thickness values obtained from the ARPES results were then calibrated by comparison of the corresponding work function changes for

both XPS and ARPES experiments. In agreement with deviations of the empirical formula for organic materials, we assume an error margin of 10% for the electron inelastic mean free path.²⁹ However, the error range should be considered as a lower limit because it is not possible to quantify the systematic errors from other sources.

To switch the azobenzene molecules from the *trans* to the *cis* configuration, we use an LED source emitting at a wavelength of 365 nm (Hönle LED Power Pen, $P_0 = 500$ mW). At the sample position, a power density of ≈ 70 mW cm⁻² can be achieved by collimating the UV light with a home-built optical setup. The samples were typically irradiated for 10 min.

No beam damage was observed during irradiation of the samples with both synchrotron radiation and VUV radiation from the gas-discharge source. During all deposition processes and spectroscopic measurements the samples were kept at temperatures of 100–120 K.

3 Results and discussion

3.1 Electronic structure and growth mode

Fig. 2a and b show the evolution of the valence-electron photoemission spectra in the course of consecutive azobenzene deposition runs on the two substrates. The photoemission intensities of the substrate features naturally decrease with increasing azobenzene deposition times, while the intensities of the adsorbate features corresponding to the highest occupied molecular orbitals increase, until at the end the photoemission spectra are entirely dominated by the spectral signatures of azobenzene. As shown previously,²¹ the valence-electron spectra of samples prepared by this method closely

resemble photoelectron spectra of azobenzene molecules in the gas phase.

On both substrates, a maximum layer thickness of (15 ± 1.5) Å is achieved for the longest deposition time of 800 s. At the early stages of azobenzene deposition (0–270 s), the position of the HOMO peak for molecules adsorbed on the semiconducting HfS₂ substrate (located at a binding energy of 2.6 eV) is shifted toward a higher binding energy by ≈ 250 meV with respect to the position of the HOMO peak for azobenzene on the metallic TiTe₂ substrate. Further deposition (>270 s) leads to a reduction of the HOMO peak position difference, and for the maximum layer thickness the HOMO peak is located almost at the same binding energy on both substrates. At the longest deposition times, the leading edge of the azobenzene HOMO peak is located at a binding energy of (2.38 ± 0.10) eV on HfS₂ and at (2.46 ± 0.10) eV on TiTe₂. At deposition times >270 s, we also observe a slight rigid shift of the photoelectron spectra toward increasing binding energies, as indicated by the dark gray lines in Fig. 2a and b. This shift amounts to 160 meV for azobenzene–HfS₂ and 330 meV for azobenzene–TiTe₂ at the end of the deposition.

Fig. 2c shows the evolution of the substrate photoemission intensity at the valence-band edge and at the Fermi level for HfS₂ and TiTe₂, respectively, as a function of azobenzene deposition time. Both plots reveal a distinct change of the rate of the intensity decrease after a total deposition time of 240 s (see dark gray lines as guides to the eye), corresponding to a layer thickness of (9 ± 0.9) Å. The slight increase of intensity for longer deposition times on the semiconducting HfS₂ substrate can be attributed to molecular orbitals of azobenzene with binding energies near the valence-band edge of HfS₂.

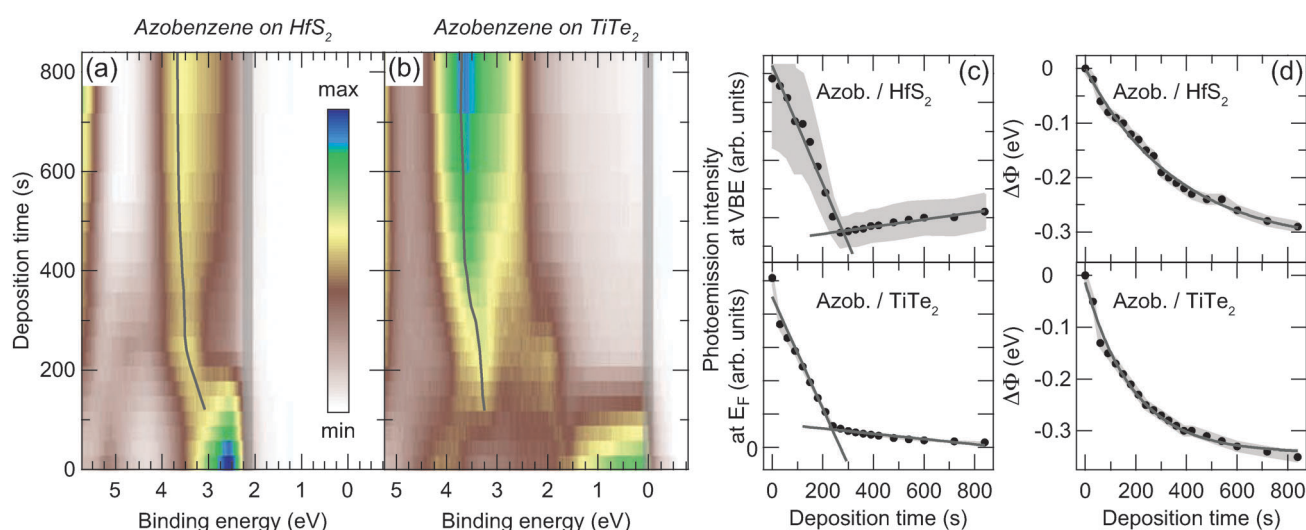


Fig. 2 Evolution of the valence electronic structure for stepwise deposition of azobenzene on (a) semiconducting HfS₂ and (b) metallic TiTe₂. Photoemission intensity is represented as a color-coded scale with blue corresponding to high intensity. Vertical gray bars at the valence-band edge and Fermi level, respectively, mark the integration intervals used to determine the intensity curves shown in (c). Dark gray lines in (a) and (b) serve as guides to the eye for the shift of a prominent azobenzene spectral feature ($T \approx 120$ K, $h\nu = 21.22$ eV, $\Delta E = 40$ meV). (c) Substrate photoemission intensities at the valence-band edge and Fermi level of HfS₂ and TiTe₂, respectively, as a function of azobenzene deposition time (black circles). Error margins are indicated as gray areas. Linear fits to the data are shown as dark gray lines as guides to the eye. (d) Work function changes as a function of azobenzene deposition time for HfS₂ (top) and TiTe₂ (bottom). Error margins are indicated as gray areas and the dark gray lines represent an exponential fit to the data.

The evolution of the work function upon increasing azobenzene layer thickness is shown in Fig. 2d. The work functions of clean TiTe_2 and HfS_2 are (5.40 ± 0.10) eV and (5.21 ± 0.10) eV, respectively, in good agreement with the reference values quoted above. In the course of the deposition, the work functions decrease continuously by 250 meV and 350 meV for the semiconducting and the metallic substrate, respectively. An exponential fit to the work function data is indicated in Fig. 2d.

From the photoemission results the ionization potentials can be calculated to be (7.31 ± 0.10) eV for azobenzene on the semiconducting substrate and (7.44 ± 0.10) eV on the metallic substrate. The corresponding electron affinities are (3.86 ± 0.10) eV on HfS_2 and (3.99 ± 0.10) eV on TiTe_2 .

The photoemission results displayed in Fig. 2 strongly suggest the adsorption of intact azobenzene layers on the surfaces of the layered compounds HfS_2 and TiTe_2 . The distinct change of the slope in the substrate intensity decrease is consistent with the behavior expected for Stranski–Krastanov growth.³² The qualitatively similar evolution of the substrate photoemission intensity indicates the same growth mode on both substrates, in contrast to our previous work, in which three-dimensional island growth on the semiconducting HfS_2 substrate had been inferred,²¹ from less comprehensive data on the deposition time dependence. The work function changes indicate the formation of a dipole barrier due to charge transfer at the interface.^{33,34} Since the electron affinity of azobenzene is considerably lower than the ones of the pristine substrates (4.6 eV for HfS_2 and 5.4 eV for TiTe_2), we expect that the adsorbed molecules act as “donors” in both cases. Yet, the charge transfer should be rather small because the work function decreases are rather small as well.³⁵ The rigid shift of the photoelectron spectra to higher binding energies for deposition times >270 s may be explained by a polarization of the molecular film due to photoholes induced by the photoemission process. Such a photohole screening effect is commonly observed for ultra-thin organic films on metal surfaces and is generally dependent on the distance to the substrate surface.^{36,37}

3.2 Adsorption geometry

Fig. 3 shows the NEXAFS and XPS results obtained from monolayer systems of azobenzene on both substrates. Several sharp bound-state resonances in the NEXAFS signals can be observed in the photon energy ranges of 284 to 288 eV and 398 to 404 eV at the C 1s and N 1s absorption edges, respectively (Fig. 3a and b). The continua above 288 eV (C 1s) and 405 eV (N 1s) consist of broader σ^* features. The respective regions assigned to π^* and σ^* signatures are indicated in Fig. 3a and b. The first two C 1s resonances are located at 284.4 eV and 285.3 eV, with the first one being less intense than the second one. The first π^* resonance at the N1s absorption edge dominates the spectrum in grazing incidence and is located at 398.6 eV. Several weaker resonances between 400 eV and 405 eV are also visible, mainly in grazing incidence. Overall, the NEXAFS spectra of azobenzene adsorbed on semiconducting HfS_2 and metallic TiTe_2 are very similar.

The shapes of the spectra are in very good agreement with the results of studies of other azobenzene-based photoswitchable molecules on surfaces.^{38,39} According to results of density-functional-theory calculations for these derivatives,^{38,40} the first two resonances of the C 1s absorption edge can be assigned to the 1s to LUMO and the 1s to LUMO + 1, LUMO + 2, and LUMO + 3 transitions. The intensity differences of these resonances are consistent with the theoretical prediction of a much higher LUMO probability density at the azo-bridge as compared to the phenyl rings.³⁸ The second C 1s resonance at 285.3 eV therefore most likely consists of transitions to further nearly degenerate unoccupied orbitals. Similarly intense features near the LUMO transition are not observed for the N1s absorption edge suggesting that these orbitals are located mainly at the phenyl rings and not at the azo-bridge.³⁸ The feature at 286.9 eV at the C 1s edge can be assigned to a Rydberg resonance. The position of the first π^* resonance of the N 1s absorption edge is also in very good agreement with theoretical predictions³⁸ and can be assigned to the 1s to LUMO transition.

The quantitative evaluation of the polarization dependencies of the π^* resonances for both the C 1s and N 1s absorption edges yields tilt angles of the molecules with respect to the substrate surface of $17^\circ \pm 5^\circ$ and $23^\circ \pm 6^\circ$ for 7 Å-thick and 3.5 Å-thick layers on the metallic and semiconducting substrate, respectively. We particularly note that the C 1s and the N 1s π^* resonances show the same polarization dependence. Hence, the phenyl rings of the molecule do not seem to be tilted with respect to the C–N–N–C plane. Yet surprisingly, the tilt angles are much larger than expected for a planar molecule adsorbed flat on an inert substrate.

Two substrate-related effects may lead to these large tilt angles by contributing to the finite intensities in the π^* region of NEXAFS spectra recorded with X-rays in normal incidence even for a planar adsorption geometry of aromatic molecules.

First, the presence of substrate surface defects such as step edges should lead to molecular orientations which are strongly tilted with respect to molecules adsorbed on a clean facet. In fact, azobenzene derivatives tend to adsorb along step edges on metal single crystals.¹² Thus, tilt angles of up to 90° may be expected at the much higher step edges of the TMDCs. We also expect a larger density of such defects on TMDCs as compared to metal single-crystal surfaces. Furthermore, facets which are slightly tilted may also contribute to a larger tilt angle. In particular, the semiconducting HfS_2 substrate tends to form facets upon cleavage. We assume that rather large surface domains can be tilted by $\pm 5^\circ$ with respect to the original surface orientation.

Second, previous studies revealed that strong interaction between a substrate and adsorbed aromatic molecules may induce an out-of-plane bending of the C–H bond leading to finite intensities in normal incidence.⁴¹ Strong chemisorption, however, can be ruled out in our case, as it usually results in a significant broadening of the π^* resonances which is not observed here. The XPS results and the observed low desorption temperature²⁰ also indicate weak substrate–adsorbate coupling. We therefore assume that the contribution of the second effect can be neglected.

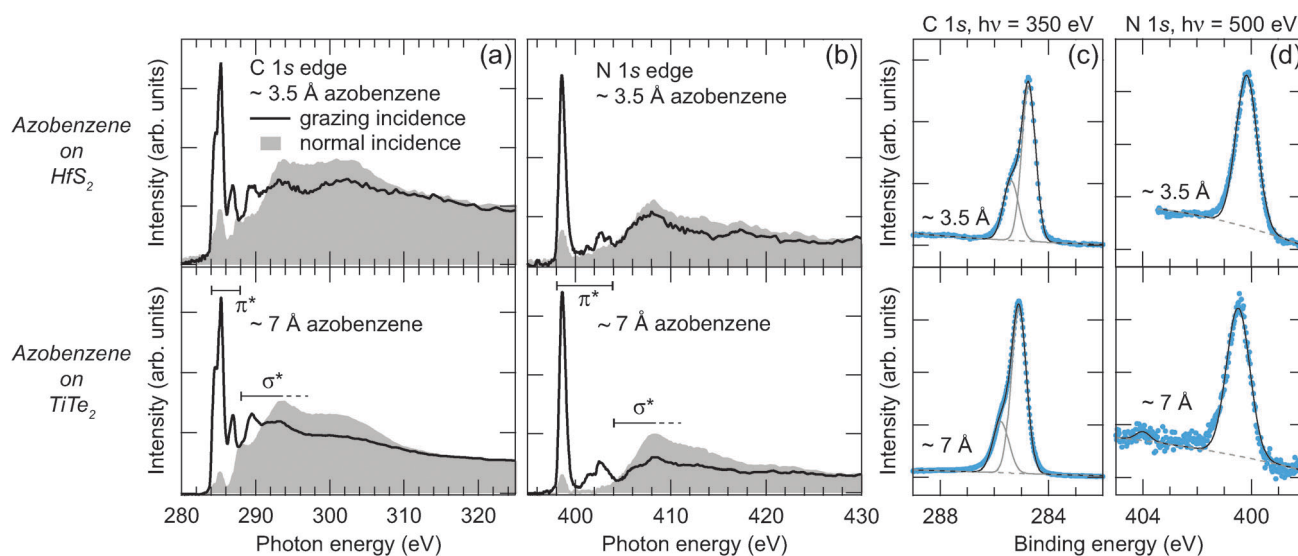


Fig. 3 Polarization-dependent NEXAFS spectra recorded at the (a) C 1s and (b) N 1s absorption edges for ≈ 3.5 Å and ≈ 7 Å-thick azobenzene layers on semiconducting HfS_2 and metallic TiTe_2 , respectively ($\Delta E = 450$ meV, $T = 100$ K). (c) Corresponding XPS spectra of the C 1s core levels ($h\nu = 350$ eV, $\Delta E = 450$ meV). Spectral decompositions are indicated by black and gray lines. (d) Corresponding XPS spectra of the N 1s core levels ($h\nu = 500$ eV, $\Delta E = 500$ meV).

Trying to quantitatively correct for the surface defect-induced effects, we obtain the following effective tilt angles (for a perfect surface): $8^\circ \pm 5^\circ$ for TiTe_2 , assuming that 25% of the molecules are adsorbed on tilted domains with an average angle of 18° and 5% at step edges and other defects and, $15^\circ \pm 6^\circ$ for HfS_2 , assuming that 35% of the molecules exhibiting an average angle of 25° and 8% are adsorbed at step edges. These effective tilt angles are still larger than expected for a perfectly flat adsorption geometry of the azobenzene molecules. A possible explanation may be related to the formation of additional layers. Specifically, the layer thickness for the thin azobenzene film on TiTe_2 is larger than expected for a monolayer. Since the results generally suggest weak adsorbate–substrate coupling, we expect that disorder in the adsorbate system increases during the formation of additional layers, leading to a larger average tilt angle.

The XPS spectra of the C 1s core level (Fig. 3c) show two components corresponding to the two carbon species of azobenzene. The line shapes are similar for both adsorbate–substrate systems. The intensity ratio of the two C 1s components is roughly 3 : 1, whereas it should be 5 : 1. The N 1s core-level spectra (Fig. 3d) also show the same shapes for molecules adsorbed on both substrates. We observe a shake-up feature separated by ≈ 3.5 eV toward higher binding energies relative to the main photoelectron emission line. The signal-to-noise ratio of the N 1s spectra on the 7 Å thick layer of azobenzene on TiTe_2 is lower than the one of the corresponding spectrum taken on HfS_2 due to a shorter acquisition time. Both core-level lines, C 1s and N 1s, are shifted toward higher binding energies by 200–300 meV on the metallic substrate.

Since the line shapes and widths are similar for azobenzene monolayers adsorbed on both substrates, we infer similar chemical environments. The stoichiometry mismatch of the two C 1s components may, to some extent, be explained by a superposition of the C–N feature with an asymmetric broadening

of the C 1s core level due to vibrational excitations⁴² of the C–H bonds which is commonly observed for organic adsorbates.⁴³ More detailed XPS studies will have to clarify the specific origin of the stoichiometry mismatch. Possible candidates are inhomogeneous screening of the more intense C 1s component, vibrational broadening, or effects based on transition probabilities and photoemission cross-sections. The split-off of the shake-up feature from the main N 1s core-level is in good agreement with the expected HOMO–LUMO gap.³¹ This can be interpreted as further evidence of non-destructive molecular deposition.

The NEXAFS and XPS results of azobenzene multilayers on both layered substrates are shown in Fig. 4. The shapes of the NEXAFS spectra (Fig. 4a and b) are similar for both adsorbate–substrate systems, but the linear dichroism of the π^* features is strongly reduced as compared to the data for monolayers, especially for the azobenzene– HfS_2 system. We obtain tilt angles of $44^\circ \pm 2^\circ$ and $35^\circ \pm 3^\circ$ for azobenzene adsorbed on HfS_2 and TiTe_2 , respectively, from both the C 1s and N 1s absorption-edge spectra. Here, the tilt angle values were not corrected for by the influence of step edges, because we expect this effect to be significant only for the first few layers of adsorbed molecules. The large tilt angles indicate disordered orientations of the molecules within the multilayer system, consistent with the growth mode transition to three-dimensional island growth observed in the valence-band measurements.

The XPS spectra of azobenzene multilayers on both substrates (Fig. 4c and d) are similarly shaped, as already observed for low coverages. The relative C 1s and N 1s core-level binding energy shift between the two multilayer–substrate systems is 200–300 meV, the same range that was measured for the monolayer systems. The stoichiometry mismatch of the two C 1s components is also observed. Furthermore, the weaker C 1s component is less pronounced as compared to the thin azobenzene layers, most likely due to weaker interactions of the

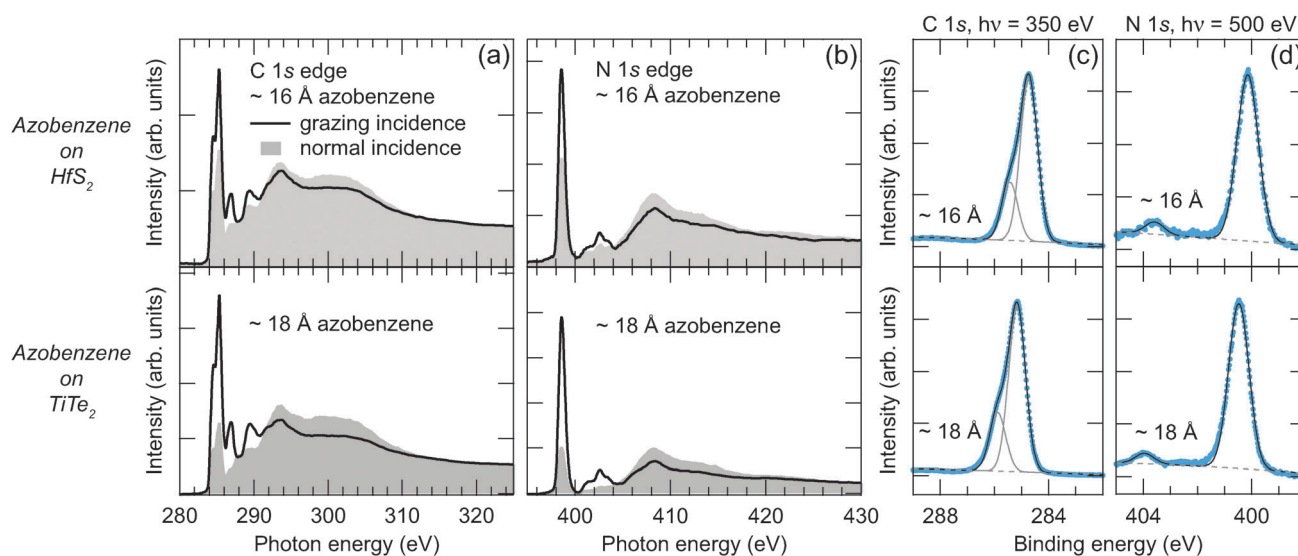


Fig. 4 Polarization-dependent NEXAFS spectra recorded at the (a) C 1s and (b) N 1s absorption edges for ≈ 16 Å and ≈ 18 Å-thick azobenzene layers on semiconducting HfS_2 and metallic TiTe_2 , respectively ($\Delta E = 450$ meV, $T = 100$ K). (c) Corresponding XPS spectra of the C 1s core levels ($h\nu = 350$ eV, $\Delta E = 450$ meV). Spectral decompositions are indicated by black and gray lines. (d) Corresponding XPS spectra of the N 1s core levels ($h\nu = 500$ eV, $\Delta E = 500$ meV).

substrate with further layers. The N 1s shake-up feature is also observed, again split off by 3.5 eV from the main photoemission line.

3.3 Photoinduced changes

Fig. 5 shows NEXAFS and XPS spectra of freshly prepared azobenzene multilayer systems before and after irradiation with 365 nm light. The spectral shapes of the NEXAFS data (Fig. 5a and b) are similar to the results presented in the preceding section and are preserved after irradiation with UV light. The most obvious changes after UV irradiation can be observed at the π^* resonances of both the C 1s and N 1s absorption edge, where the intensity is reduced for grazing X-ray incidence and increased for normal incidence. In contrast, the σ^* features show slightly less intensity for normal X-ray incidence and a slight intensity increase for grazing incidence. Furthermore, weak bound-state features between 286 eV and 290 eV for the C 1s edge and between 400 eV and 405 eV for the N 1s edge are more clearly visible in normal incidence after UV irradiation. These changes are more pronounced for azobenzene on metallic TiTe_2 .

The analysis of the NEXAFS data recorded after azobenzene deposition yields average tilt angles of $42^\circ \pm 5^\circ$ on HfS_2 and $31^\circ \pm 5^\circ$ on TiTe_2 . Since the overall spectral shape of the NEXAFS data does not change upon UV irradiation, it can be concluded that the azobenzene molecules remain intact. The clear UV-induced reduction of the NEXAFS polarization contrast indicates a rearrangement of a fraction of the adsorbed molecules. The tilt angles of azobenzene on semiconducting HfS_2 change to $49^\circ \pm 5^\circ$ for the C 1s edge and $46^\circ \pm 5^\circ$ for the N 1s edge. On metallic TiTe_2 , the respective tilt angles are $42^\circ \pm 5^\circ$ and $37^\circ \pm 5^\circ$ after UV irradiation. The smaller photoinduced changes on HfS_2 may be explained by the lesser overall orientational order of the adsorbed molecules as compared to the azobenzene- TiTe_2 system. The different tilt angle changes seen

at the two absorption edges suggest a different orientational rearrangement of the phenyl rings and the nitrogen bond, possibly indicating successful photoswitching of some of the adsorbed azobenzene molecules. In fact, the reduction of the NEXAFS polarization contrast is commonly interpreted as evidence for photoswitching of azobenzene-containing adlayers.⁴⁴ We note that the tilt angle changes are stable over a period of several hours. We also note that irradiation of the samples with 430 nm light from a LED source (≈ 18 mW cm^{-2}) did not induce any changes in the NEXAFS signal, so the *cis*-to-*trans* switching remains to be demonstrated.

From the tilt angle changes seen at the N 1s absorption edge, we can estimate the fraction of the molecules that were actually switched by the UV light, if we assume that any photoswitching will happen in the topmost layers due to steric interference between deeper-lying molecules. Taking into account the electron inelastic mean free path for azobenzene, the effective layer thickness at an average tilt angle of 31° , and an expected maximum tilt angle change at the N 1s edge of 57° , we obtain a switching efficiency of $35\% \pm 5\%$ on TiTe_2 . At the C 1s edge the contributions of both phenyl rings cannot be disentangled unambiguously, preventing a similar estimate. We expect a similar switching efficiency for azobenzene on HfS_2 despite the fact that the actual changes are smaller as compared to the ones observed for the azobenzene- TiTe_2 system. Again, we expect that the changes are less distinct in the azobenzene- HfS_2 system because the azobenzene layers are more disordered.

The XPS data for azobenzene multilayers after UV irradiation are shown in Fig. 5c and d. The comparison with the spectra taken directly after deposition shows no significant changes in the line shapes of the C 1s and N 1s core levels. However, the binding energy of both photoemission lines increases by ≈ 300 meV for azobenzene- HfS_2 and ≈ 100 meV for azobenzene- TiTe_2 .

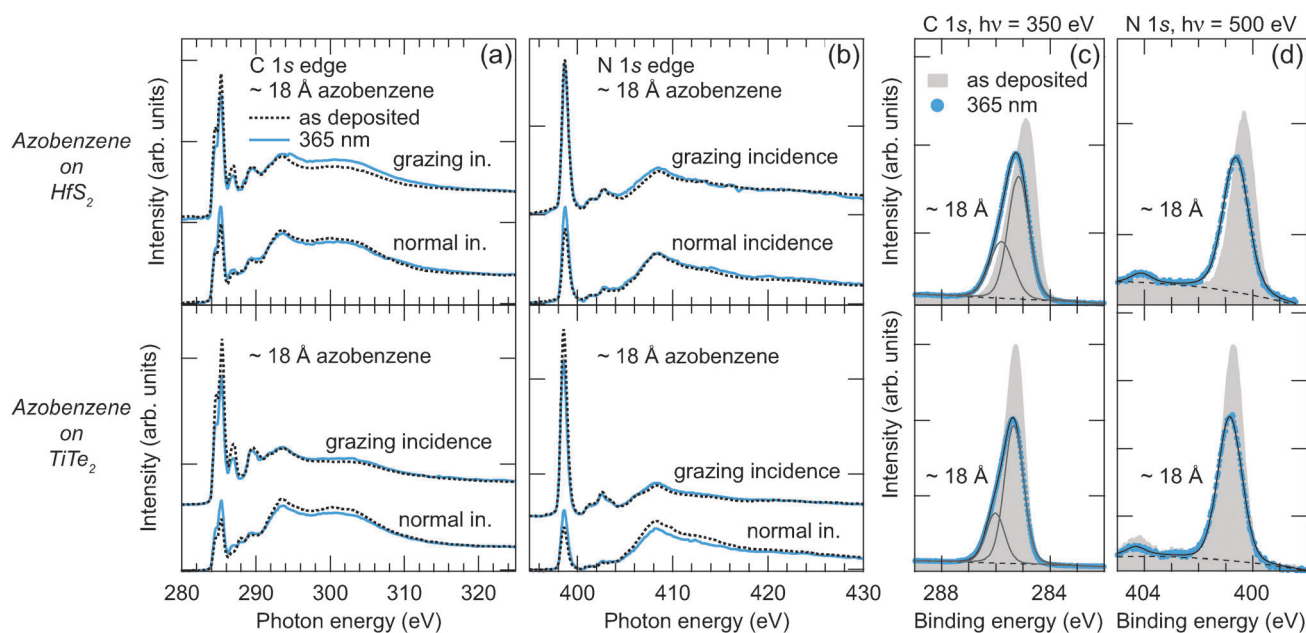


Fig. 5 Polarization-dependent NEXAFS spectra recorded at the (a) C 1s and (b) N 1s absorption edges for ≈ 18 Å-thick azobenzene layers on HfS_2 and TiTe_2 after the deposition (dashed black lines) and after 10 min of irradiation with 365 nm light (light blue lines) ($\Delta E = 450$ meV, $T = 100$ K). (c) Corresponding XPS spectra of the C 1s core levels (data after deposition shown as a filled gray area, after irradiation as filled blue circles, $h\nu = 350$ eV, $\Delta E = 450$ meV). Spectral decompositions are indicated by black and gray lines. (d) Corresponding XPS spectra of the N 1s core levels ($h\nu = 500$ eV, $\Delta E = 500$ meV).

The separation between the main N 1s feature and the shake-up structure also does not change upon UV irradiation, indicating that the majority of the adsorbed molecules remain in the *trans* configuration.

Similar results for azobenzene monolayers are shown in Fig. 6. These results indicate the same overall behavior already

observed for the multilayer systems, in particular the reduction of the NEXAFS polarization contrast of the π^* resonances and the shift of the C 1s and N 1s binding energies. However, the lower signal-to-noise ratio prevents the determination of reliable average tilt angles for the monolayer systems. A sample contamination of residual CO molecules is also observed for

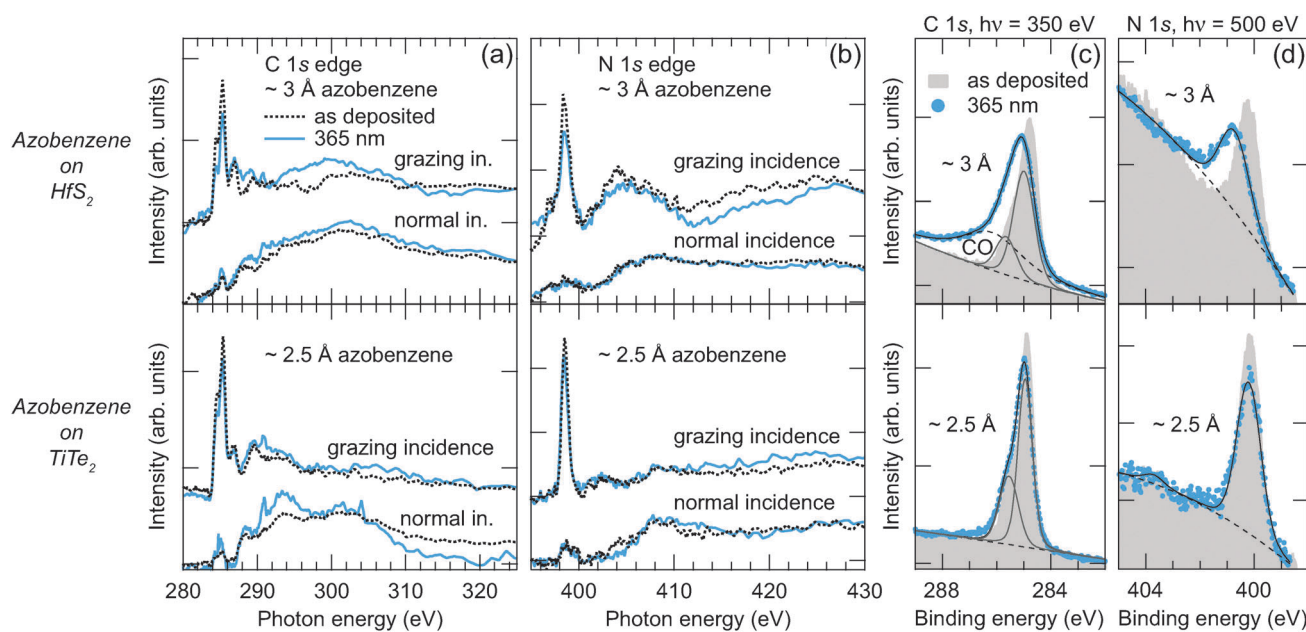


Fig. 6 Polarization-dependent NEXAFS spectra recorded at the (a) C 1s and (b) N 1s absorption edges for ≈ 3 Å and ≈ 2.5 Å-thick azobenzene layers on HfS_2 and TiTe_2 , respectively, after the deposition (dashed black lines) and after 10 min of irradiation with 365 nm light (light blue lines) ($\Delta E = 450$ meV, $T = 100$ K). (c) Corresponding XPS spectra of the C 1s core levels (data after deposition shown as a filled gray area, after irradiation as filled blue circles, $h\nu = 350$ eV, $\Delta E = 450$ meV). Spectral decompositions are indicated by black and gray lines. (d) Corresponding XPS spectra of the N 1s core levels ($h\nu = 500$ eV, $\Delta E = 500$ meV).

the azobenzene–HfS₂ system. Nevertheless, the results still provide evidence that photoinduced switching of azobenzene adsorbed on the layered compounds HfS₂ and TiTe₂ is possible not only for multilayer systems, but also in the monolayer regime.

4 Summary and conclusions

We have used a layered semiconductor (HfS₂) and a layered metal (TiTe₂) as substrates for the adsorption of mono- and multilayers of the molecular photoswitch azobenzene and utilized ARPES, NEXAFS, and XPS to determine the electronic properties, growth modes, adsorption geometries, and potential photoinduced changes of the various adsorbate–substrate combinations.

The ARPES results provide strong evidence for Stranski–Krastanov-like growth of azobenzene on both substrates and the formation of dipole barriers of 250 meV and 350 meV on the semiconducting and the metallic substrate, respectively. Furthermore, the electron affinities of azobenzene on both materials are smaller than the ones of the substrates, indicating that the molecules act as weak donors.

Effective tilt angles of $15^\circ \pm 6^\circ$ and $8^\circ \pm 5^\circ$ have been determined from polarization-dependent NEXAFS spectra of monolayer systems of azobenzene on HfS₂ and TiTe₂, respectively. The corresponding values for multilayer systems are $44^\circ \pm 3^\circ$ and $35^\circ \pm 2^\circ$. These values indicate a rather flat adsorption geometry for the first layer and disordered adsorption for azobenzene multilayers. The XPS results show that the chemical environment changes only weakly from mono- to multilayers. The adsorbate–substrate interactions should therefore be weak from the first layer on.

Irradiation of the samples with UV light with a wavelength of 365 nm leads to average tilt angle increases of $\approx 4^\circ$ and $\approx 6^\circ$ as derived from N 1s absorption-edge spectra of azobenzene–HfS₂ and azobenzene–TiTe₂, respectively. From these values, a significant photoswitching efficiency of $35\% \pm 5\%$ in the topmost layer can be estimated.

Our results generally support the assumption of weak interactions between adsorbed molecules and surfaces of layered TMDCs. The key factor here seems to be the chemically saturated surfaces of TMDCs. The substrate electronic structure, on the other hand appears to be of minor importance, considering the similar valence-band structures, dipole barriers, adsorption geometries, and photoswitching behaviors of azobenzene on semiconducting HfS₂ and metallic TiTe₂. Although the samples had to be kept at liquid nitrogen temperatures throughout the measurements, our findings demonstrate the principle possibility of functional molecular layer formation on TMDC substrates and thus further establish the azobenzene–TMDC system as a suitable testbed for experiments toward effective and reversible photoswitching at surfaces, in particular at monolayer coverages. Compared to more elaborate decoupling concepts, such as molecular platforms¹⁶ or bulky spacer molecules,¹⁰ the use of weakly interacting substrates at present represents a simple conceptual alternative.

Acknowledgements

The authors thank C. Sohr, K. Hanff, S. Ulrich, E. Kröger, M. Kalläne, T. Johannsen, D. Rahn, and M. Naboka for assisting with the NEXAFS and XPS measurements and the BESSY staff for technical support, especially H. Pfau for smoothly organizing the liquid He supply. This work was partially supported by the Science and Technology of Nanosystems program of the KIT and by the DFG *via* Sonderforschungsbereich 677, project B3. Travel of T.S. to the HZB BESSY II storage ring was supported by the BMBF through Grant No. 05ES3XBA/5.

References

- 1 T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz and H. E. Gaub, *Science*, 2002, **296**, 1103.
- 2 C. Zhang, M.-H. Du, H.-P. Cheng, X.-G. Zhang, A. E. Roitberg and J. L. Krause, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 158301.
- 3 W. Browne and B. Feringa, *Nat. Nanotechnol.*, 2006, **1**, 25.
- 4 C. Joachim, J. K. Gimzewski and A. Aviram, *Nature*, 2000, **408**, 541.
- 5 Y. Yu, M. Nakano and T. Ikeda, *Nature*, 2003, **425**, 145.
- 6 A. S. Kumar, T. Ye, T. Takami, B.-C. Yu, A. K. Flatt, J. M. Tour and P. S. Weiss, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 1644.
- 7 P. P. Birnbaum and D. W. G. Style, *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 1192.
- 8 I. Mita, K. Horie and K. Hirao, *Macromolecules*, 1989, **22**, 558.
- 9 R. J. Maurer and K. Reuter, *Angew. Chem.*, 2012, **124**, 12175.
- 10 P. Tegeder, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, **24**, 394001.
- 11 M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirkosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie and M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 038301.
- 12 M. Alemani, S. Selvanathan, F. Ample, M. V. Peters, K.-H. Rieder, F. Moresco, C. Joachim, S. Hecht and L. Grill, *J. Phys. Chem.*, 2008, **112**, 10509.
- 13 S. Hagen, F. Leyssner, D. Nandi, M. Wolf and P. Tegeder, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **444**, 85.
- 14 M. Wolf and P. Tegeder, *Surf. Sci.*, 2009, **603**, 1506.
- 15 E. R. McNellis, C. Bronner, J. Meyer, M. Weinelt, P. Tegeder and K. Reuter, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6404.
- 16 B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke and R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **131**, 442.
- 17 S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges and O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4481.
- 18 J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon and C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 026803.
- 19 A. Safei, J. Henzl and K. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 216102.
- 20 J. Iwicki, E. Ludwig, J. Buck, M. Kalläne, F. Köhler, R. Herges, L. Kipp and K. Rossnagel, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, **24**, 394011.
- 21 J. Iwicki, E. Ludwig, M. Kalläne, J. Buck, F. Köhler, R. Herges, L. Kipp and K. Rossnagel, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 063112.

- 22 J. A. Wilson and A. D. Yoffe, *Adv. Phys.*, 1969, **18**, 193.
- 23 R. Manzke and M. Skibowski, in *Landolt-Börnstein, New Series*, ed. A. Goldmann, Springer, Berlin, 1994, vol. III/23b, p. 84.
- 24 K. Rossnagel, L. Kipp, M. Skibowski, C. Solterbeck, T. Strasser, W. Schattke, D. Voß, P. Krüger, A. Mazur and J. Pollmann, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 125104.
- 25 V. N. Strocov, E. E. Krasovskii, W. Schattke, N. Barrett, H. Berger, D. Schrupp and R. Claessen, *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 195125.
- 26 M. Traving, T. Seydel, L. Kipp, M. Skibowski, F. Starrost, E. E. Krasovskii, A. Perlov and W. Schattke, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 035107.
- 27 A. Nefedov and C. Wöll, in *Surface Science Techniques*, Springer Series in Surface Science, ed. G. Bracco and B. Holst, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 2013, vol. 51, p. 277.
- 28 J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1996.
- 29 S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, 1993, **21**, 165.
- 30 λ_{IMFP} was calculated with the parameter relations for β , γ , C , and D as given in ref. 29 and the following material characteristics of azobenzene: density $\rho = 1.09 \text{ g cm}^{-3}$, bandgap $E_g = 2.8 \text{ eV}$, number of valence electrons $N_v = 68$, molecular mass $M = 182 \text{ u}$. With these values we obtain a plasmon energy of $E_p = 18.37 \text{ eV}$ and the fit parameters are calculated to be $\beta = 0.02$, $\gamma = 0.18$, $C = 1.60$, and $D = 44.93$.
- 31 C. Bronner, M. Schulze, S. Hagen and P. Tegeder, *New J. Phys.*, 2012, **14**, 043023.
- 32 D. L. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*, McGraw-Hill, New York, NY, 1995.
- 33 T. Chassé, C.-I. Wu, I. G. Hill and A. Kahn, *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**, 6589.
- 34 H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 605.
- 35 I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn and Y. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**, 662.
- 36 G. Kaindl, T. C. Chiang, D. E. Eastman and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**, 1808.
- 37 H. Peisert, M. Knupfer, T. Schweiger, J. M. Auerhammer, M. S. Golden and J. Fink, *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**, 4872.
- 38 R. Schmidt, S. Hagen, D. Brete, R. Carley, C. Gahl, J. Dokić, P. Saalfrank, S. Hecht, P. Tegeder and M. Weinelt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4488.
- 39 C. Gahl, R. Schmidt, D. Brete, E. R. McNellis, W. Freyer, R. Carley, K. Reuter and M. Weinelt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1831.
- 40 D. Brete, D. Przyrembel, C. Eickhoff, R. Carley, W. Freyer, K. Reuter, C. Gahl and M. Weinelt, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, **24**, 394015.
- 41 C. Mainka, P. S. Bagus, A. Schertel, T. Strunskus, M. Grunze and C. Wöll, *Surf. Sci.*, 1995, **341**, L1055.
- 42 A. Nilsson and N. Mårtensson, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **63**, 1483.
- 43 K. Weiss, H. Öström, L. Triguero, H. Ogasawara, M. G. Garnier, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2003, **128**, 179.
- 44 T. Weidner, F. Bretthauer, N. Ballav, H. Motschmann, H. Orendi, C. Bruhn, U. Siemeling and M. Zharnikov, *Langmuir*, 2008, **24**, 11691.

6 Spincrossover-Komplexe

Motivation

Spincrossover-Komplexe sind eine Klasse von Molekülschaltern, deren magnetische Eigenschaften sich durch gezielte Manipulation äußerer Einflüsse kontrollieren lassen [26, 100]. Die lichtinduzierte Veränderung des Spinzustands stellt dabei eine besonders interessante Möglichkeit dar. Ein gutes Verständnis des Verhaltens dieser Systeme in dünnen Schichten kann zudem möglicherweise dazu beitragen Entwicklungswege für zukünftige technologische Bauteile auf Basis dieser Effekte aufzuzeigen.

Bei Spincrossover-Systemen handelt es sich in der Regel um organische Komplexe, deren zentrales Übergangsmetallatom oktaedrisch koordiniert ist. Die Wechselwirkung des Metallatoms mit den umgebenden Liganden bewirkt eine energetische Aufspaltung der normalerweise entarteten d -Orbitale. Ändert sich der Abstand der Liganden zum Zentralatom, z.B. durch Temperatureinfluss oder äußeren Druck, wird dadurch auch die Stärke der Wechselwirkung und damit die Größe der Energieaufspaltung beeinflusst. Dies kann eine unterschiedliche Besetzung der d -Orbitale bewirken und damit die Ausbildung von High- und Low-Spin-Zuständen hervorrufen. Der Spin-Übergang findet in kristallinen Proben dieser Systeme aufgrund kooperativer Wechselwirkungen sehr abrupt statt und macht sie für potentielle technische Anwendungen interessant. Viele dieser Komplexe basieren auf einem zentralen Eisenatom, das aufgrund seiner $3d^6$ -Konfiguration zwischen Spin-Zuständen mit $S=2$ und $S=0$ geschaltet werden kann. Zudem können einige Materialien unterhalb einer spezifischen Übergangstemperatur durch optische Anregung in einen metastabilen Zustand geschaltet werden [104] (LIESST-Effekt), da die temperaturbedingte HS→LS-Relaxation hauptsächlich aus angeregten Schwingungsniveaus des HS-Zustandes stattfindet, die "ausgefroren" werden können. Dies ist für das hier verwendete Molekül $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ bei $T < 44$ K mit einer Lichtwellenlänge von 532 nm möglich [33].

Eines der Ziele bei der Untersuchung des SCO-Komplexes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ war zunächst die Bestimmung der schwach gebundenen elektronischen Zustände nahe des HOMO in dünnen Schichten. Als Substrat wurde eine Au(111)-Oberfläche gewählt, da bereits gezeigt wurde, dass der metastabile HS-Zustand in Doppellagen auf diesem System durch Elektroneninjektion induziert werden kann [36]. Aus dem Vergleich von temperaturabhängigen Messungen der elektronischen Valenzstruktur mit Berechnungen auf Basis der Dichtefunktional-Theorie können Hinweise gewonnen werden, welche spektralen Signaturen für den Spin-Übergang relevant sind. Darüber hinaus bieten beleuchtungsabhängige Untersuchungen die Möglichkeit, Rückschlüsse auf das Relaxationsverhalten des Systems zu ziehen.

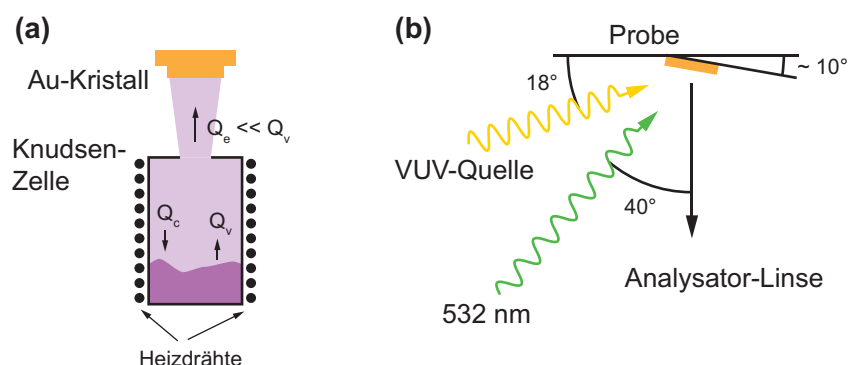


Abbildung 6.1: (a) Funktionsprinzip einer Knudsen-Zelle. Verdampfende (Q_v), wieder kondensierende (Q_c) und aus dem Tiegel entweichende Materialanteile (Q_e) sind angedeutet. (b) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der ARPES-Messungen an $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ auf $\text{Au}(111)$. Die Probe ist um etwa 10° in Richtung der VUV-Strahlungsquelle verkippt, das Licht des 532 nm Lasers trifft in einem Winkel von 30° relativ zur Probenachse auf den Goldkristall und die VUV-Strahlung mit ca. 18° relativ zur Kryostatenachse.

Methoden und Präparation

Ähnlich wie bereits beim Fall von Azobenzol auf TMDC-Substraten kommt auch bei SCO-Komplexen der Probenpräparation eine wichtige Bedeutung zu. So muss sichergestellt werden, dass die Moleküle zerstörungsfrei auf eine saubere Substratoberfläche aufgebracht werden können. Die Präparation der Proben findet daher mit einer sog. Knudsen-Zelle statt, die darauf basiert, Material aus einem Tiegel im UHV gerichtet zu verdampfen. Dies setzt eine ausreichende Temperaturstabilität der zu verdampfenden Substanz voraus und kann bei ausgewählten SCO-Materialien erst seit wenigen Jahren erfüllt werden [24]. Generell entweicht bei einer Knudsen-Zelle aus einer kleinen Öffnung eines geheizten Tiegels sehr wenig Material, so dass man im Idealfall eine gerichtete Molekularströmung mit einer Knudsenzahl $\text{Kn} > 1$ erhält (vgl. Abb. 6.1 (a)). Dies ist gewährleistet, wenn die Rate des aus dem Tiegel entweichende Materials Q_e deutlich kleiner ist als die Verdampfungsrate Q_v . Gleichzeitig findet auch die Re-Kondensation eines Materialanteils Q_c aus der Gasphase statt. In der Regel ist mit dem verwendeten Aufbau ein gut kontrollierbares Aufdampfen von Adsorbatschichten möglich. Da die meisten organischen Materialien jedoch eine vergleichsweise geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, ist zu beachten, dass die Schichtdicke nicht zu groß ausfällt, da im Fall von PES-Untersuchungen von Photoelektronen zurückgelassene Photolöcher unter Umständen nicht schnell genug kompensiert werden können und dies zu einer elektrostatischen Aufladung des organischen Films führt. Diese Aufladungseffekte bewirken ein Verschmieren der spektralen Strukturen, was die Identifikation und Zuordnung spektraler Strukturen behindern kann. Zu gering sollte die Schichtdicke jedoch ebenfalls nicht ausfallen, da starke Wechselwirkungen mit dem Gold-Substrat in der ersten Lage den Schaltprozess der Moleküle unterbinden können und im Extremfall zu deren Zersetzung führen [120]. In der vorliegenden Arbeit wurde das $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ -Pulver unter UHV-Bedingungen bei Temperaturen von $90\text{--}100^\circ\text{C}$ aus einer Knudsen-Zelle verdampft. Das Substrat befindet sich dabei auf Raumtemperatur. Um die Deposition des SCO-Komplexes vornehmen zu

können, wurde eine separate Bedampfungskammer aufgebaut und diese für die Zeit der Messungen mit dem vorhandenen Photoelektronenspektroskopie-Experiment verbunden. Weitere Informationen zum experimentellen Aufbau sind in Anhang A zusammengefasst.

Die Oberfläche des Au(111)-Substrates wurde vor jeder Präparation mit mehreren Zyklen von Ar-Ionen-Bombardement mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV und anschließendem Erhitzen auf $\approx 500^\circ\text{C}$ mit einer Elektronenstoßheizung vorbereitet. Die Oberflächenqualität wurde durch Messung des charakteristischen Oberflächenzustandes bei Raumtemperatur überwacht. Die konkreten Parameter der Probenpräparation und Deposition der Molekülfilme sind in Anhang A erläutert. Dort sind auch nähere Informationen zum experimentellen Aufbau, der Berechnung der Low-Spin-Anteile aus den Messdaten und zur Herleitung der Relaxationsraten gezeigt.

PES-Messungen wurden mit einer He-Gasentladungsquelle durchgeführt. Ein Gittermonochromator wurde verwendet, um die He I_α -Spektralline ($h\nu = 21.22\text{ eV}$) für die Untersuchungen auszuwählen. Da die Photoelektronenspektren moderate Aufladungseffekte zeigten, wurden die Energieachse aller Einzelspektren an der spektralen Struktur bei einer Bindungsenergie von etwa 4.5 eV ausgerichtet (siehe Abb. 6.2 links unten). Dies ist ebenfalls in Anhang A näher beschrieben.

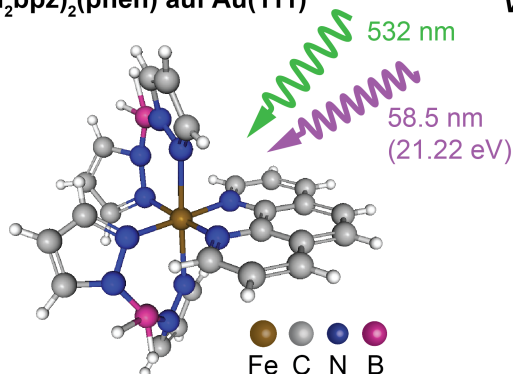
Bei den beleuchtungsabhängigen Untersuchungen kam ein kommerzieller 532 nm-Laser (Picotronic GmbH) mit einer Ausgangsleistung von 50 mW und einem Strahldurchmesser von 6 mm zum Einsatz. Die Intensität des Lasers wurde mit verschiedenen Neutraldichtefiltern mit Transmissionen von 0.05 – 0.5 abgeschwächt. Die Geometrie der verschiedenen Strahlungsquellen relativ zur Probe ist in Abb. 6.1 (b) dargestellt. Weitere Details des optische Aufbaus sind in Anhang C zusammengefasst.

Ergebnisse und Diskussion

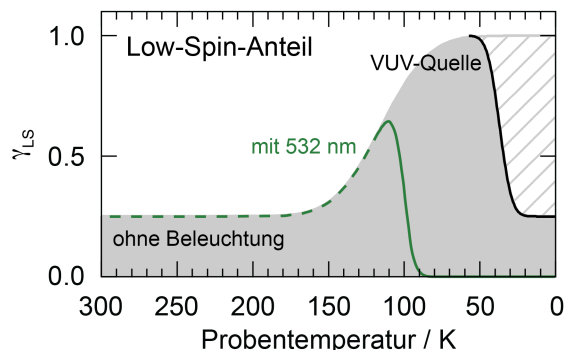
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Valenzbandmessungen an $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ auf einer Au(111)-Oberfläche durchgeführt, die gute Übereinstimmungen mit der vorher berechneten Struktur zeigen. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit kombinierten temperatur- und beleuchtungsabhängigen Messungen erlaubt es, spektrale Strukturen zu identifizieren, die auf den Spin-Übergang sensitiv sind. So zeigt die am schwächsten gebundene Struktur bei einer Bindungsenergie von etwa 2.4 eV deutliche Intensitätsvariationen in Abhängigkeit von Temperatur und Beleuchtung mit 532 nm-Photonen. Dieses Verhalten ist in Abb. 6.2 links unten anhand der gezeigten Photoelektronenspektren zu sehen. Die hervorgehobene spektrale Signatur wird als "Low-Spin-Bande" identifiziert. Weiterhin wurde entdeckt, dass bei Temperaturen $< 40\text{ K}$ auch ohne zusätzliche Beleuchtung der Probe eine Anregung der SCO-Komplexe in den metastabilen HS-Zustand stattfindet. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Wechselwirkung mit den einfallenden VUV-Photonen der Energie 21.22 eV zu dieser Anregung führt. Der Effekt wird daher als *VUV-IESST* bezeichnet.

Eine weitere neue Beobachtung ist die Stabilisierung des metastabilen HS-Zustandes im Bereich der thermisch aktivierten $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ -Relaxation bei durchgehender Beleuchtung des Molekülfilms mit einer Laserquelle mit einer Emissionswellenlänge von 532 nm. Der HS-Zustand wird dabei durch die hohen Photonennraten des Lasers aufrechterhalten, was es erlaubt, die Relaxationskonstanten auch im thermisch aktivierten Temperaturbereich oberhalb von 44 K zu untersuchen. Die Intensität des Lasers wurde mit verschiedenen

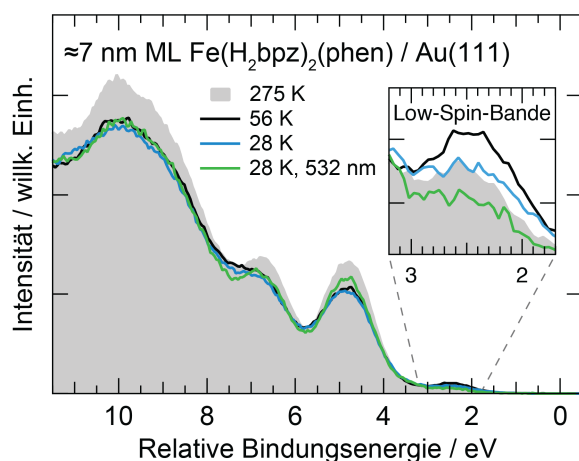
Fe(H₂bpz)₂(phen) auf Au(111)



VUV-IESST



Elektronische Struktur



Lichtinduzierte Stabilisierung

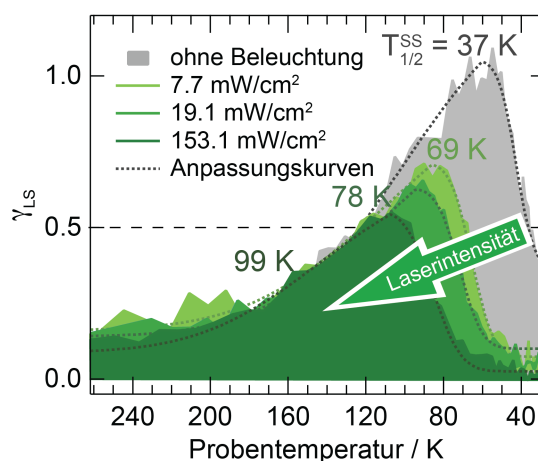


Abbildung 6.2: Wichtigste Ergebnisse der Untersuchungen an Fe(H₂bpz)₂(phen) auf einer Au(111)-Oberfläche: Entdeckung des VUV-IESST-Effektes, Bestimmung der elektronischen Struktur des dünnen Molekülfilms und Identifikation der Low-Spin-Bande sowie Laserinduzierte Stabilisierung des mHS-Zustandes im thermisch aktivierten Relaxationsbereich und auf diesem Wege die Bestimmung der Zerfallskonstanten.

Graufiltern abgeschwächt, um die Relaxationsdynamik unter verschiedenen Bedingungen studieren zu können. Bei voller Intensität des Lasers kann der mHS-Zustand auf diesem Wege bis zu einer Übergangstemperatur von knapp 100 K stabilisiert werden. Die ermittelten Relaxationsraten stimmen sehr gut mit Untersuchungen an amorphen Nanoteilchen vergleichbarer Materialien überein [34]. Die wesentlichen Ergebnisse der Studie, insbesondere die Anregung des mHS-Zustandes durch VUV- und 532 nm-Photonen, sind zusammengefasst in Abb. 6.2 dargestellt.

Zusammenfassung

Die vorliegenden Ergebnisse etablieren UPS als eine gute Möglichkeit zur Untersuchung der Spin-Übergänge in koordinativen SCO-Komplexen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte

zum ersten Mal der *VUV-IESST*-Effekt nachgewiesen werden, bei dem der metastabile HS-Zustand bei $T < 40$ K durch Wechselwirkung der Moleküle mit den einfallenden VUV-Photonen angeregt wird. Weitere Studien können zeigen, ob dieser neue Effekt ähnlichen Gesetzmäßigkeiten folgt wie vergleichbare Prozesse, die bei Beleuchtung von SCO-Materialien mit weicher und harter Röntgenstrahlung auftreten [30,31]. Weiterhin wurde gezeigt, dass bei durchgehender Beleuchtung eines dünnen Films von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ auf einer Au(111)-Oberfläche der mHS-Zustand bis zu $T \approx 100$ K und damit deutlich oberhalb der LIESST-Übergangstemperatur von $T = 44$ K stabilisiert werden kann.

Die Kombination aus PES und optischer Beleuchtung mit hohen Photonenraten eröffnet nun die Perspektive, auch den thermisch aktivierten Bereich besser zu studieren. Dieses Verhalten wird bei den meisten Studien über die wellenlängenabhängige Absorptionsstärke charakteristischer optischer Banden oder die magnetische Suszeptibilität bestimmt. Technisch bedingt können die Relaxationsraten mit diesen Methoden jedoch nicht weit über die LIESST-Übergangstemperatur hinaus bestimmt werden. Die Kombination aus PES und zusätzlicher Beleuchtung mit hohen Photonenraten im sichtbaren Spektralbereich eröffnet die Perspektive, auch den thermisch aktivierten Bereich besser zu studieren. Darüber hinaus stellt der neu entdeckte *VUV-IESST*-Effekt einen weiteren Weg dar, den Energieeintrag in ein SCO-System zu untersuchen und auf diesem Wege die Anregungsmechanismen des mHS- sowie die Relaxation in den LS-Zustand besser zu verstehen.

Die Ergebnisse der Untersuchung des Spin-Schaltverhaltens und der elektronischen Struktur von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ auf Au(111) sowie des Verhaltens der thermisch angeregten HS \rightarrow LS Relaxation sind in Veröffentlichung [III] festgehalten und in der Zeitschrift *Angewandte Chemie International Edition* erschienen.

Iron(II) Spin-Crossover Complexes in Ultrathin Films: Electronic Structure and Spin-State Switching by Visible and Vacuum-UV Light**

E. Ludwig, H. Naggert, M. Källäne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rosnagel, L. Kipp,* and F. Tuczek*

Abstract: The electronic structure of the iron(II) spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})]$ deposited as an ultrathin film on Au(111) is determined by means of UV-photoelectron spectroscopy (UPS) in the high-spin and in the low-spin state. This also allows monitoring the thermal as well as photo-induced spin transition in this system. Moreover, the complex is excited to the metastable high-spin state by irradiation with vacuum-UV light. Relaxation rates after photoexcitation are determined as a function of temperature. They exhibit a transition from thermally activated to tunneling behavior and are two orders of magnitude higher than in the bulk material.

Miniaturization of electronic devices is an important driving force towards reducing functional elements to the size of single molecules. A model system of functional molecules with potential applications in nano-electronics and spintronics, the electrical, magnetic, structural, or optical properties of which can be manipulated by external stimuli, are spin crossover (SCO) complexes, the largest number of examples being available for Fe^{II} . Depending on the nature and field strength of the surrounding ligands the central iron ion can exist in two different electronic configurations, “low spin” (LS, $S=0$) and “high spin” (HS, $S=2$).^[1–4]

Herein, the Fe^{II} complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})]$ is investigated (compound **1**; H_2bpz = 1,2-bis(pyrazolyl)borate, phen = 1,10'-phenanthroline; see Figure 1, top). This compound undergoes a thermal spin transition between HS and LS at $T_{1/2} \approx 164$ K (Figure 1, bottom). Below $T_{\text{LIESST}} = 43$ K, the complex can be switched to a metastable HS (mHS) state by

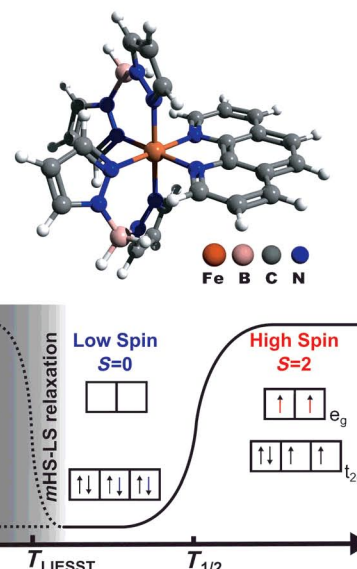


Figure 1. Representation of **1** and Fe^{II} high-spin fraction versus temperature with LIESST effect; the configuration of the Fe d electrons is indicated.

irradiation with 532 nm light.^[5] This effect is known as light-induced excited spin-state trapping (LIESST).^[6–8] The lifetime of the metastable HS state is very long at temperatures well below T_{LIESST} but strongly decreases with increasing temperature, eventually leading to relaxation to the LS ground state at $T = T_{\text{LIESST}}$ (Figure 1, bottom).^[2]

In bulk materials, the LIESST effect has been well investigated.^[9,10] Successful vacuum deposition of **1** and the related complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{bipy})]$ (**2**; bipy = 2,2'-bipyridine)^[11,12] has opened up the possibility to study this effect in solvent-free high-quality films, using methods that require ultra-high vacuum conditions, such as ultraviolet^[13] and X-ray photoelectron or inverse photoemission spectroscopy.^[14] In recent studies, thin films of **1** and **2** have also been investigated with scanning tunneling microscopy^[15–17] as well as X-ray absorption spectroscopy,^[18–20] and evidence for electron-induced spin-state switching has been provided for **1**.^[15,16] Detailed studies of the valence electronic structure of **1** and **2** are still missing, however. The same applies to the dynamics of the photoexcited spin state exhibited by these systems in ultrathin films. A recent study has shown that the spin transition temperature and the relaxation dynamics of the metastable HS state of Fe^{II} can vary greatly from crystalline to nanocrystalline and amorphous samples.^[21]

[*] E. Ludwig, Dr. M. Källäne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Quer, Dr. K. Rosnagel, Prof. Dr. L. Kipp
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
24098 Kiel (Germany)
E-mail: kipp@physik.uni-kiel.de
Homepage: www.ieap.uni-kiel.de/surface/ag-kipp
H. Naggert, Dr. A. Bannwarth, Prof. Dr. F. Tuczek
Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
24098 Kiel (Germany)
E-mail: ftuczek@ac.uni-kiel.de
Homepage: www.ac.uni-kiel.de/tuczek

[**] T. Riedel and the Petra III staff at DESY are thanked for technical assistance as well as Dr. L. Carella and Prof. Dr. E. Rentschler (Mainz) for bulk magnetic measurements under light irradiation. This work was supported by DFG via SFB 677 and BMBF via project No. 05K10FK1.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201307968>.

Herein we present an ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) study of the electronic structure and the light-induced switching behavior of **1** in vacuum-deposited ultrathin films. The dynamic population of the metastable HS state is investigated under permanent irradiation for different laser intensities to determine mHS-to-LS relaxation rates at temperatures below, around, and well above $T_{\text{LIESST}}(\mathbf{1}) = 43$ K.

The electronic structure of a thin layer of **1** determined by UPS, and a comparison to spectra obtained from DFT calculations, is shown in Figure 2 (for experimental details,

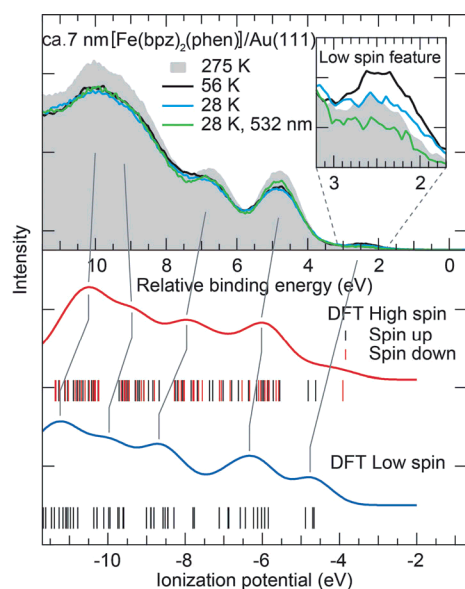


Figure 2. Top: Valence band structure of a circa 7 nm-thick layer of **1** on Au(111) at 275 K (filled gray area), 56 K (black line), 28 K (blue line), and 28 K with additional irradiation with 532 nm (green line). Photon energy for photoemission was 21.22 eV. The inset emphasizes the feature at a binding energy of 2.4 eV. Bottom: Vertical bars illustrate the ionization energies results of molecular orbitals as obtained from the DFT calculations for the LS and HS case. Spectra composed from the DFT results are shown as blue (LS) and red lines (HS). Dark gray lines serve as guides to the eye to roughly assign features of the theoretical data to the measured valence band structure.

see the Supporting Information). The upper part of Figure 2 shows the valence electronic structure of an about 7 nm-thick layer of **1** on Au(111), corresponding to 5–6 molecular layers, if a size of $1.4 \text{ nm} \times 0.76 \text{ nm}$ of the individual molecule is assumed.^[16] The spectra are composed of several broad features at binding energies of 2.4 eV, 4.8 eV, 6.8 eV, and a very broad feature centered at about 9.6 eV. Comparison of spectra at near room temperature, at 56 K, and at 28 K shows no significant changes of the overall electronic structure. Additional irradiation with 532 nm at 28 K seems to have little influence as well. Detailed investigation of the feature at a binding energy of about 2.4 eV, however, reveals an intensity dependence on temperature as well as on 532 nm irradiation (shown in the inset of Figure 2; see below). For better visibility and to account for sample charging, the

energy axis of the spectra has been calibrated to the binding energy of the feature located at 4.8 eV.

The bottom part of Figure 2 shows the spectra derived from the results of the DFT calculations at the BP86/tzvp level.^[15,22] The calculated ionization energies are indicated as vertical lines below the respective spectra. The theoretical spectra were obtained by assigning a Gaussian profile of equal intensity and width to each transition. Polarization- and matrix-element related effects were not taken into account. The overall shape of the calculated spectra matches the photoemission very well. A rough correlation between experimental and theoretical spectral features is indicated by dark gray lines.

A clear difference of the theoretical spectra between the two spin states can be observed at ionization energies of about 4.5 eV. In the LS state, the three doubly occupied t_{2g} orbitals give rise to a distinct feature at 4.5–5 eV, which will be referred to as a “low-spin feature”. Owing to the spin polarization effect, the d orbitals are distributed over a much larger energy range in the HS state, and in the spectral region of the low-spin feature much less intensity is predicted. Experimentally, cooling of the sample from 275 K to 56 K is accompanied by an intensity increase of the LS feature (Figure 2 inset). Further cooling to 28 K, however, leads to an intensity decrease, and irradiation with 532 nm light at 28 K further decreases the intensity of this feature.

A more detailed investigation of these phenomena is shown in Figure 3, where the intensity of the LS feature is

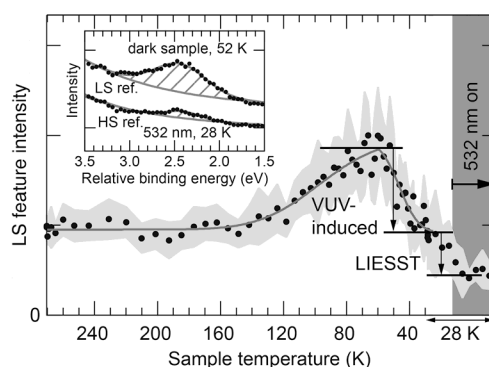


Figure 3. Evolution of the low-spin feature intensity during sample cooling, as obtained from a Gaussian fit function. The Gaussian fit component is illustrated in the inset for spectra recorded at 52 K and at 28 K with illumination as a shaded area. The gray shaded area indicates the error margins obtained from the fit procedure. Dark gray lines illustrate the overall intensity evolution. Intensity variations due to the VUV-induced and LIESST effects are indicated by arrows. The shaded area on the right indicates measurements under irradiation with 532 nm.

plotted versus the sample temperature during sample cooling and additional irradiation of the sample with 532 nm at 28 K. A fit function consisting of an exponentially decaying background and a Gaussian profile is used to determine the temperature dependence of the feature intensity. The inset in Figure 3 illustrates the Gaussian fit component as a shaded area.

Upon cooling the sample, we first observe an increase of the LS feature starting at about 180 K down to about 60 K. This behavior reflects a thermal spin transition from the HS to the LS state. Further lowering of the temperature then leads to an intensity decrease to about room temperature level with a transition temperature of about 50 K, indicating a population of the mHS state. Presumably, this transition is induced by the vacuum-UV (VUV) irradiation of the sample, similar to the optical excitation of **1** to the mHS state, which occurs at about the same temperature.^[5] The VUV-induced process, however, does not lead to full conversion from the LS to the HS state, as additional irradiation of the sample at 28 K with the 532 nm laser causes a further intensity decrease of the LS feature, as indicated by the dark gray area in Figure 3. We assume that now all molecules with active centers are in the HS state (low-spin fraction $\gamma_{\text{LS}} = 0$). Importantly, the thermal spin transition in our film of **1** appears to occur at a much lower temperature than in the bulk material (165 K),^[5,9] and the spin crossover behavior is much more gradual. This seems to agree with the rule that the spin transition generally is less steep and occurs at lower temperatures for nanocrystalline or amorphous samples as compared to the crystalline bulk material.^[21]

The observation that the intensity of the LS feature at 28 K is lowered by illumination of the sample with laser light prompted us to explore the influence of a continuous laser irradiation at 532 nm on the spin equilibrium in ultrathin films of **1** in more detail. The results of these measurements are shown in Figure 4 where the low-spin fraction γ_{LS} observed

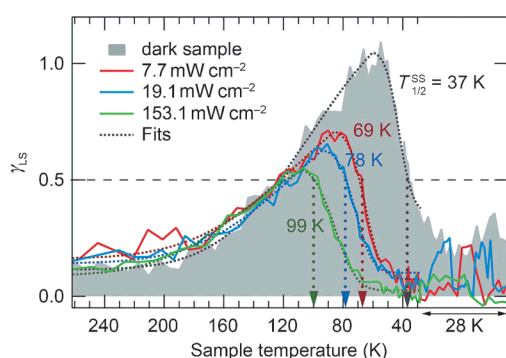


Figure 4. Low-spin fraction versus temperature as a function of permanent irradiation with varying intensities of 532 nm light. Steady-state spin transition temperatures $T_{1/2}^{\text{SS}}$ are indicated by dotted vertical arrows. Gray shaded areas illustrate measurements without additional irradiation.

under irradiation of the sample with different laser intensities is plotted versus the temperature. The laser was also switched off for short periods at 28 K. A representative spin transition curve without laser irradiation is given as a reference (gray filled trace in Figure 4). The intensity of the LS feature was determined as shown in Figure 3; for the determination of the LS fraction, the residual intensity of the LS feature in the high spin state was accounted for (see the Supporting Information). The temperatures at which a stationary population of the mHS state of 50% occurs ($\gamma_{\text{LS}} = 0.5$) are defined as

steady-state spin transition temperatures $T_{1/2}^{\text{SS}}$ (SS = steady state). Without any additional irradiation a value of $T_{1/2}^{\text{SS}} = 37$ K is observed. Importantly, permanent irradiation of the sample with 532 nm light shifts $T_{1/2}^{\text{SS}}$ to higher temperatures, depending on the intensity of the irradiation. Averaging spin transition temperatures obtained for several measurements with the same laser power density results in 69 K for 7.7 mW cm^{-2} , 78 K for 19.1 mW cm^{-2} , and 99 K for 153.1 mW cm^{-2} (Table 1). A plot of the steady-state transition

Table 1: Steady-state spin transition temperatures and light-induced SCO excitation rates calculated from the laser intensities.

Spin transition temperature $T_{1/2}^{\text{SS}}$ [K]	Laser intensity [mW cm^{-2}]	Excitation rate k_{ex} [s^{-1}]
37	0 (VUV exc. only)	5.8×10^{-3}
69	7.7	0.3
78	19.1	0.7
99	153.1	5.6

temperature $T_{1/2}^{\text{SS}}$ versus the laser power indicates a logarithmic dependence (Supporting Information, Figure S1). Note that the signal-to-noise ratio decreases for low laser power densities. When switching off the laser at low temperatures, the intensity of the low-spin feature relaxes to about room temperature level within the recording time of one photoelectron spectrum (about 130 s). Resuming the laser irradiation leads to an intensity decrease again, as observed before.

The shift of the spin-transition temperatures under permanent laser irradiation can be explained by a steady-state population of the metastable state above T_{LIESST} owing to a high photon flux. A light-induced shift of T_{LIESST} towards higher temperature has previously been observed for crystalline Fe^{II} spin crossover complexes in conjunction with a light-induced thermal hysteresis (LITH).^[25,26] Susceptibility measurements under permanent irradiation show that this effect exists for bulk samples of **1** as well (Supporting Information, Figure S2). In the thin film of **1**, however, no hysteresis is observed, as curves of the LS feature intensity versus T obtained upon heating the sample are similar to those determined in the cooling mode (Supporting Information, Figure S3).

In Table 1, excitation rates k_{ex} calculated from the rate of incident photons are also shown. These values are calculated from a cross section of $1.37 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ for excitation with 532 nm light^[12] and a quantum efficiency of 1.0 for the light-induced population of the metastable HS state (see the Supporting Information).^[27] The steady-state high-spin fraction under continuous irradiation as a function of k_{ex} and the HS \rightarrow LS relaxation rate k_{HL} is given by Equation (1):^[21]

$$\gamma_{\text{HS}}^{\text{SS}} = 1 - \gamma_{\text{LS}}^{\text{SS}} = \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{ex}} + k_{\text{HL}}} \quad (1)$$

Therefore $k_{\text{HL}} \approx k_{\text{ex}}$ at $T_{1/2}^{\text{SS}}$, where $\gamma_{\text{HS}}^{\text{SS}} = \gamma_{\text{LS}}^{\text{SS}} \approx 0.5$. The LS \rightarrow HS excitation rates k_{ex} of Table 1 thus can be identified with the HS \rightarrow LS relaxation rates k_{HL} . A plot of the relaxation rates k_{HL} determined this way versus $1/T$ is shown in Figure 5.

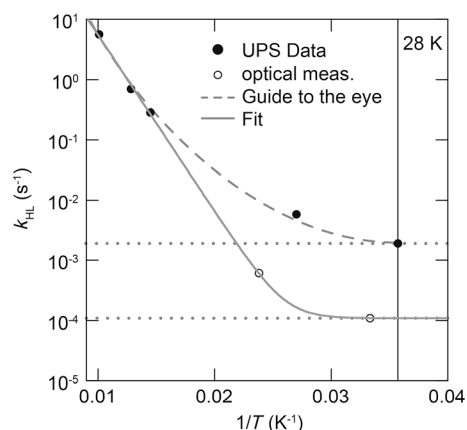


Figure 5. Arrhenius plot of the HS-to-LS relaxation constants obtained from measurements under permanent irradiation. Filled circles show data obtained from UPS measurements, open circles those determined with UV/Vis absorption spectroscopy in a 480 nm film. The full gray line shows a fit resulting from superposition of a tunneling process and an activated process with $E_A = 469 \text{ cm}^{-1}$ and $A = 4.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. The dashed gray curve serves as guide to the eye. Dotted gray lines emphasize the minimum relaxation rate for the thin film system under VUV irradiation ($1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) and the 480 nm film (ca. 10^{-4} s^{-1}).

For comparison, relaxation rates derived from optical measurements of a 480 nm-thick film of **1** (Supporting Information, Figure S5) are also given. Importantly, the decay curves obtained for these films after excitation with 532 nm light exclusively exhibit mono-exponential behavior (Supporting Information, Figure S6), in contrast to those recorded for the bulk material of **1**, which reflect the presence of cooperative interactions.^[5]

As evident from Figure 5, the high-temperature relaxation rates derived from UPS on ultrathin films of **1** (filled circles) can be described with an Arrhenius behavior, and extrapolation to low temperatures leads to the values determined for the 480 nm thick film by UV/Vis absorption spectroscopy ($k_{\text{HL}} \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; open circles). A fit curve simulating a transition from thermally activated to tunneling behavior is given by a gray line, leading to a low-temperature limit for k_{HL} in vacuum-deposited films of **1** on the order of about 10^{-4} s^{-1} . Notably, this value is about one order of magnitude higher than the low-temperature limit of k_{HL} in the crystalline bulk material of **1** (ca. 10^{-5} s^{-1}).^[5] On the other hand, the relaxation rate in the thin film of **1** at 28 K must be significantly higher than the thick-film value of 10^{-4} s^{-1} , as after switching off irradiation with 532 nm light (having converted the LS to the HS state to 100%) the LS fraction is found to return to a level similar to the room temperature value (ca. 0.25) within the acquisition time of one photoelectron spectrum (130 s; Figure 4). Based on a value of $\gamma_{\text{HS}}^{\text{SS}} = 0.75$ and the corresponding relaxation kinetics (see the Supporting Information), we conclude that $k_{\text{HL}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{ex}} = 5.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. The given k_{HL} value can be considered as the lower limit of relaxation rates attainable to the ultrathin films of **1** under our experimental conditions (that is, in the presence of continuous VUV irradiation), one and two orders of magnitude higher than in the thick film and in the crystalline sample of **1**,^[5] respectively. The value of $k_{\text{ex}} =$

$5.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ corresponds to excitation from the LS to the HS state owing to VUV irradiation. This value of k_{ex} equals k_{HL} at $T_{1/2}^{\text{SS}} = 37 \text{ K}$, where a dynamic spin equilibrium with $\gamma_{\text{HS}}^{\text{SS}} = 0.5$ under continuous VUV irradiation is observed (see Figure 4 “dark sample” and Table 1). The apparently close agreement between this spin-transition temperature and $T_{\text{LIESST}} = 43 \text{ K}$ determined for **1** after optical excitation in the bulk (see below) is therefore accidental. As a matter of fact, the excitation mechanisms and the relaxation times are quite different for these two cases.

To conclude, ultraviolet photoelectron spectroscopy has been shown to be a suitable method to investigate the electronic structure as well as the thermal and light-induced spin-crossover behavior of **1** in ultrathin films on Au(111). Our results confirm that spin switching of Fe^{II} complexes is possible in such systems, but with significantly larger relaxation rates than in the bulk. The photoelectron spectra of a circa 7 nm-thick film of **1** can be reproduced with DFT calculations of the complex in the gas phase, indicating that the molecules deposited on the Au(111) surface are intact. Evaluation of the intensity of the LS feature in the photoelectron spectra yields transition temperatures $T_{1/2}$ for the thermal HS–LS spin crossover that are significantly lower than in the bulk (164 K). For the first time, quantitative light-induced conversion of the low-spin to the metastable high-spin state has been achieved for a Fe^{II} complex deposited as a thin layer on gold. Furthermore, $\text{mHS} \rightarrow \text{LS}$ relaxation rates have been determined for such a system. Without additional laser irradiation, a VUV-induced excited spin state trapping (VUVIESST) effect is observed; the corresponding steady-state spin transition temperature $T_{1/2}^{\text{SS}}$ is determined to 37 K. Permanent irradiation with a 532 nm laser shifts $T_{1/2}^{\text{SS}}$ toward higher temperatures, which is explained by a competition between (temperature-dependent) HS \rightarrow LS relaxation and (power-dependent) LS \rightarrow HS excitation through optical irradiation. The temperature dependence of k_{HL} shows a transition from Arrhenius behavior to tunneling. A low-temperature limit for the relaxation rates in the thin films systems seems to be a value of about 10^{-3} s^{-1} , which is one to two orders of magnitude higher than in thick films or the bulk.

Population of the metastable high-spin state in the absence of laser illumination is induced by irradiation of the sample with VUV photons of 21.22 eV energy. Similar to the spin-state-trapping effects by exposure to hard and soft X-ray radiation,^[24,25] secondary electrons created during the photoemission process can transfer energy to the Fe complex by inelastic scattering processes, leading to population of the metastable high spin state. In our case, however, this effect is much weaker, because the photon flux of a laboratory VUV source is several orders of magnitude lower in comparison to synchrotron sources.

Received: September 10, 2013

Revised: November 20, 2013

Published online: February 12, 2014

Keywords: molecular switches · spin crossover · thin films · ultraviolet photoelectron spectroscopy

- [1] P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition-Metal Compounds, Vol. I–III*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, **2004**.
- [2] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054.
- [3] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [4] T. Mahfoud, G. Molnár, S. Cobo, L. Salmon, C. Thibault, C. Vieu, P. Demont, A. Bousseksou, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 053307.
- [5] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4276–4283.
- [6] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- [7] S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.
- [8] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543–548.
- [9] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062–2079.
- [10] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550–2559.
- [11] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaupaire, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker, D. Ruch, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043303.
- [12] H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. von Hofe, E. Quandt, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6364–6366.
- [13] M. Kamada, K. Takahashi, Y. Doi, K. Fukui, T. Tayagaki, K. Tanaka, *Phase Transitions* **2002**, *75*, 847–853.
- [14] X. Zhang, T. Palamarciuc, P. Rosa, J.-F. Létard, B. Doudin, Z. Zhang, J. Wang, P. A. Dowben, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23291–23296.
- [15] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6367–6371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6262–6266.
- [16] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3796.
- [17] T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, O. Ohresser, E. Beaupaire, W. Wulfhekel, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 938.
- [18] B. Warner, J. C. Oberg, T. G. Gill, F. El Hallak, C. F. Hirjibeheidin, M. Serri, S. Heutz, M.-A. Arrio, P. Sainctavit, M. Mannini, G. Poneti, R. Sessoli, P. Rosa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1546–1552.
- [19] J.-J. Lee, H.-S. Sheu, C.-R. Lee, J.-M. Chen, J.-F. Lee, C.-C. Wang, C.-H. Huang, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5742–5747.
- [20] M. Bernien, D. Wiedemann, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Rolf, W. Kroener, P. Müller, A. Grohmann, W. Kuch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3431–3434.
- [21] P. Chakraborty, M.-L. Boillot, A. Tissot, A. Hauser, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7279–7282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7139–7142.
- [22] In Ref. [16], the functional/basis set has erroneously been given as tppsh/tzvp.
- [23] D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. F. W. Mosselmann, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn, N. A. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4371–4376.
- [24] G. Vankó, F. Renz, G. Molár, T. Neisius, S. Kárpáti, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5400–5403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5306–5309.
- [25] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J. G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **1998**, *6*, 183–193.
- [26] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4432–4441.
- [27] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 155–198.

Teil III

Zusammenfassung und Ausblick

7 Zusammenfassung

Die Funktionalisierung von Festkörperoberflächen mit photoschaltbaren, organischen Molekülen hat in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt. Eine wesentliche Herausforderung ist dabei noch immer die Entkopplung von funktionalen Gruppen von der Substratoberfläche. An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an. Die Zielsetzung bestand darin, Wechselwirkungen zwischen organischen Adsorbatmolekülen und Festkörperoberflächen anhand von zwei Beispielsystemen zu untersuchen und aufzuklären, inwieweit die Funktionalität der schaltbaren Moleküle erhalten bleibt. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind aus diesem Grund in zwei Abschnitte gegliedert. Einerseits wurde das Schichtwachstum, die Adsorptionsgeometrie und die Effizienz des Photoisomerisationsvorganges von Azobenzol auf schwach wechselwirkenden Schichtkristalloberflächen untersucht. Das lichtinduzierte *trans*-zu-*cis*-Schalten des Azobenzol-Moleküls ist in verschiedenen Umgebungen gut untersucht und der Mechanismus gut verstanden, daher bietet es sich als Modellsystem für die Untersuchung von lichtinduzierten Strukturänderungen auf Festkörperoberflächen an. Eine wichtige Herausforderung ist in diesem Zusammenhang die Entkopplung des schaltbaren Moleküls von der Oberfläche, weshalb in dieser Arbeit schichtartige Übergangsmetalldichalkogenide mit chemisch abgesättigten Oberflächen als Substrate verwendet wurden. Um den Einfluss unterschiedlicher Ladungsträgerzustandsdichten nahe des Fermi-Niveaus zu analysieren wurden das halbmimetische $1T$ - TiTe_2 und das halbleitende $1T$ - HfS_2 ausgewählt.

Bei dem zweiten Modellsystem handelt es sich um den koordinativen Übergangsmetall-Komplex $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$, bei dem die Spin-Konfiguration des zentralen Eisenatoms sowohl temperatur- als auch lichtinduziert beeinflusst werden kann. Dieser Komplex gehört zu den wenigen Materialien seiner Klasse mit einer Temperaturstabilität, die für Verdampfung unter Ultrahochvakuumbedingungen ausreicht. Für diese Untersuchungen wurde ein $\text{Au}(111)$ -Substrat verwendet, da bereits in anderen Studien gezeigt wurde, dass der Komplex erfolgreich aufgebracht werden kann und ab einer Doppellage aufwärts seine Funktionalität beibehält [36]. Das Ziel dieser Arbeit war es, die schwach gebundene elektronische Struktur von dünnen Schichten des Spincrossover-Komplexes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ auf einer $\text{Au}(111)$ -Oberfläche zu untersuchen und diejenigen Valenzorbitale zu identifizieren, welche sensitiv auf die Spin-Übergänge des Systems reagieren.

Azobenzol

Für das Azobenzol-Molekül konnte mit Vakuum-Sublimation ein Weg gefunden werden, bei Substrat-Temperaturen um 120 K zerstörungsfrei Molekülschichten auf Schichtkristalloberflächen zu präparieren. Zudem bestand mit dem NEXAFS-Aufbau am HE-SGM-Strahlrohr des Speicherringes BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin die Möglichkeit, Röntgenabsorptionsuntersuchungen auch im Energiebereich der C 1s-Absorptionskante

durchzuführen und damit einen Zugang zur Adsorptionsgeometrie der Azobenzol-Moleküle herzustellen.

Es konnte anhand dieser Systeme gezeigt werden, dass die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen und den Schichtkristall-Substraten im Vergleich zu den häufig verwendeten Edelmetalloberflächen schwach sind. Es wurde auf dem semimetallischen $1T$ - TiTe_2 und dem halbleitenden $1T$ - HfS_2 der gleiche Wachstumsmodus beobachtet, bei dem zunächst bis zu einer Schichtdicke von etwa 9 \AA einzelne Lagen entstehen, bevor dreidimensionales Inselwachstum einsetzt. Dies wird als Stranski-Krastanov-Wachstum bezeichnet. Auf dem metallischen Substrat entsteht an der Grenzfläche eine Dipolbarriere von bis zu 350 meV , auf dem halbleitenden Substrat wird eine geringere Barriere von bis zu 250 meV beobachtet. Die Elektronenaffinitäten von Azobenzol sind auf beiden Substraten geringer als die des reinen Substrates, daher kann ein Elektronentransport nur von der Molekülschicht in Richtung des Substrates stattfinden. Die Moleküle wirken also in beiden Fällen als schwache Donatoren. Die Ergebnisse der NEXAFS-Untersuchungen können darüber hinaus erstmals die Adsorptionsgeometrie von Azobenzol auf den Schichtkristall-Substraten beleuchten. So kann belegt werden, dass die Azobenzol-Moleküle in der ersten Lage weitgehend flach liegend auf den Oberflächen beider Substrate adsorbieren. Der mittlere Neigungswinkel ist auf HfS_2 etwas größer, was vermutlich auf eine generell schlechtere Oberflächenqualität des Substrates selbst zurückzuführen ist. Bei Multilagensystemen kann für Azobenzol auf beiden Substraten ein deutlich größerer mittlerer Neigungswinkel von etwa 45° festgestellt werden. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit dem Wachstumsmodus, da im Bereich des dreidimensionalen Inselwachstums eine deutlich weniger geordnete Schichtbildung erwartet wird. Zudem wurde die *trans*-zu-*cis* Photoschaltbarkeit der Moleküle unter Beleuchtung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 365 nm mit Hilfe eines dafür neu entwickelten, variablen optischen Aufbaus untersucht. Hier zeigt sich, dass im Multilagensystem eine Schalteffizienz von bis zu 35% in der obersten Lage erreicht werden kann. Vergleichbare Messungen an Monolagensystemen ergeben ein qualitativ ähnliches Verhalten.

Die großen Ähnlichkeiten der Ergebnisse für Azobenzol auf beiden Substraten unter anderem in Bezug auf Desorptionstemperatur, Wachstumsmodus und Adsorptionsgeometrie zeigen, dass die elektronische Struktur der Übergangsmetalldichalkogenide vermutlich nur geringen Einfluss auf die Kopplungsstärke zu adsorbierten organischen Photoschaltern hat. In beiden Fällen bildet sich eine im Vergleich zu anderen Systemen sehr kleine Dipolbarriere an der Grenzschicht zwischen Adsorbat und Substrat und die Moleküle adsorbieren in der ersten Schicht nahezu flach liegend auf der Oberfläche. Zudem wird eine sehr niedrige Desorptionstemperatur von $\approx 190 \text{ K}$ beobachtet. Diese Faktoren sprechen dafür, dass die Wechselwirkungen zwischen den Azobenzol-Molekülen und der Oberfläche der Übergangsmetalldichalkogenide schwach sind. Die deutlichen Anzeichen für ein erfolgreiches Photoschalten vom *trans*- in den *cis*-Zustand bereits im Monolagensystem weisen darauf hin, dass die Funktionalität der Moleküle erhalten bleibt. Zusammen mit der weitgehend flachen Adsorptionsgeometrie stellt dies einen deutlichen Fortschritt gegenüber einigen Edelmetall-Substraten dar [119, 121] und ist damit ein Ausgangspunkt für zukünftige Experimente. Ein wichtiger Grund für die schwache Kopplung zwischen Adsorbatmolekülen und Substrat wird in der aus ihrer Schichtstruktur resultierenden chemischen Absättigung der Übergangsmetalldichalkogenide liegen. Die Ergebnisse dieser Arbeit tragen damit dazu bei, einen intuitiven Ansatz zur Entkopplung

von molekularen Schaltern von einer Substratoberfläche zu etablieren. Es bietet sich mit den hier gezeigten Folgerungen an, die Wechselwirkungen durch die Wahl des Substrates selbst zu reduzieren, bevor weitere aufwändige Strategien zur Entkopplung auf andere Wege entwickelt werden.

Spincrossover-Komplexe

Es ist für das zweite Modellsystem gelungen, in einem neuen Präparationsaufbau mit Hilfe einer Knudsen-Zelle dünne Schichten von 6–8 Monolagen des Spincrossover-Komplexes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ auf einer $\text{Au}(111)$ -Oberfläche aufzubringen und die elektronische Struktur dieser Schichten zu bestimmen. Insbesondere Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie konnte erfolgreich angewendet werden, um die schwach gebundenen Molekülorbitale des Komplexes mit deutlich größerer Genauigkeit als bisher zu untersuchen. Ein Vergleich mit theoretischen Vorhersagen auf Basis von Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Moleküle weitgehend intakt auf die Substratoberfläche aufgebracht werden können. Zudem kann durch den Vergleich darauf geschlossen werden, dass der Spin-Übergang mit großer Wahrscheinlichkeit Veränderungen in der elektronischen Struktur im Bereich des HOMO bewirkt. Tatsächlich konnten temperaturabhängige Photoelektronenspektroskopie-Messungen in dieser Arbeit deutliche Intensitätsveränderungen in Abhängigkeit von Proben temperatur und Beleuchtungsbedingungen der am schwächsten gebundenen spektralen Signatur von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ nachweisen. Damit ist es zum ersten Mal möglich, einen direkten Zusammenhang zwischen Strukturen der schwach gebundenen elektronischen Struktur und dem Spin-Übergang herzustellen. Im gleichen Zusammenhang wurde eine Rückwirkung der einfallenden VUV-Photonen mit einer Energie von 21.22 eV auf den Spincrossover-Komplex entdeckt. So konnte festgestellt werden, dass unter VUV-Beleuchtung ein Spin-Übergang in einen metastabilen HS-Zustand stattfindet, dessen Übergangstemperatur mit 36 K sehr nahe bei der LIESST-Übergangstemperatur von 44 K liegt. Vermutlich geht dieser VUV-IESST-Effekt von ähnlichen Prozessen aus, wie sie bei Beleuchtung solcher Systeme mit intensiver weicher und harter Röntgenstrahlung ablaufen [30, 31, 105].

Darüber hinaus wurde der LIESST-Effekt an $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ unter Beleuchtung der Probe mit unterschiedlichen Intensitäten von Laserlicht einer Wellenlänge von 532 nm untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein Lasermodul mit einem kompakten Aufbau zu Montage an einer UHV-Kammer und einer Aufnahme für verschiedene Neutraldichtefilter versehen. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen eine Stabilisierung des mHS-Zustandes bis zu etwa 99 K, weit oberhalb der erwarteten LIESST-Übergangstemperatur des kristallinen Systems von 44 K [33]. Es handelt sich dabei mit großer Wahrscheinlichkeit um einen Gleichgewichtszustand, der aufrecht erhalten werden kann, so lange die Anregungsrate durch den Photonenfluss des Lasers die Relaxationsrate in der Molekülschicht übertrifft. Dieses Phänomen wurde in der Vergangenheit noch nicht eingehend untersucht. Dieser Effekt lässt sich ausnutzen, um bei Variation der Laserleistung den mHS-Zustand bis zu unterschiedlichen Temperaturen zu stabilisieren. Damit können die Relaxationsraten bei verschiedenen Temperaturen oberhalb der LIESST-Übergangstemperatur bestimmt werden. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass die Relaxation vom mHS- in den LS-Zustand bei dünnen Schichten von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ auf $\text{Au}(111)$ dem Verhalten

von amorphen Nanokristallen eines vergleichbaren Spincrossover-Komplexes folgt [34]. Jedoch sind die Lebensdauern des mHS-Zustandes hier aufgrund des VUV-Einflusses stark reduziert. Insgesamt bietet der *VUV-IESST*-Effekt in Kombination mit den intensitätsabhängigen Studien der *LIESST*-Übergangstemperatur eine weitere Möglichkeit, das Relaxationsverhalten des Fe(II)-Komplexes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ zu studieren und auch den Mechanismus hinter der Anregung durch VUV- und Röntgen-Photonen aufzuklären. Zudem wurde mit den Untersuchungen von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ in dieser Arbeit die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie als ein weiteres Werkzeug zur Untersuchung von Spincrossover-Molekülen etabliert.

8 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eine Möglichkeit zur Verringerung von Kopplungsstärken zwischen adsorbierten funktionalen Molekülen und Festkörperoberflächen auf, die in der Vergangenheit nicht sehr intensiv verfolgt wurde. So konnte anhand des Azobenzol/Übergangsmetalldichalkogenid-Modellsystems gezeigt werden, dass die Wahl eines Substrates mit einer chemisch abgesättigten Oberfläche die Stärke der Wechselwirkungen zu adsorbierten Molekülschaltern effektiv reduzieren kann. Darüber hinaus wurde an dem Spincrossover-Material $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ grundlegend demonstriert, wie das Relaxationsverhalten des metastabilen High-Spin-Zustandes mit Hilfe von Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie auch weit oberhalb der normalerweise beobachteten Zerfallstemperatur studiert werden kann.

Bei reinem Azobenzol auf Übergangsmetalldichalkogenid-Substraten wurde in dieser Arbeit bisher das erfolgreiche *trans*-zu-*cis*-Photoschalten gezeigt. Dies eröffnet die Möglichkeit, nun auch das Rückschalten in den *trans*-Zustand zu studieren. Dies kann sowohl durch thermische Relaxation als auch durch Beleuchtung des Systems mit Photonen einer Wellenlänge von etwa 430 nm erreicht werden. Da bereits für die Isomerisation in den *cis*-Zustand ungewöhnlich hohe Leistungsdichten an 365 nm-Photonen erforderlich waren, muss mit großer Wahrscheinlichkeit auch beim lichtinduzierten Rückschalten eine Beleuchtungsquelle mit ausreichender Intensität gefunden werden. Um das Verständnis von Azobenzol auf Schichtkristall-Substraten weiter zu bereichern, können Techniken wie die inverse Photoelektronenspektroskopie angewendet werden. Diese erlaubt den direkten Zugriff auf die unbesetzte elektronische Struktur und somit kann die Isomerisation von Azobenzol in Kombination mit direkter Photoelektronenspektroskopie auch über die Veränderung des HOMO-LUMO-Abstandes festgestellt werden. Ebenso können Untersuchungen mit Rastertunnelmikroskopie die Datenlage auf den Bereich von Einzelmolekülen erweitern. Eine spannende Frage ist hier, ob die Isomerisation von adsorbierten Azobenzolmolekülen auf diesen Materialien auch durch Elektroneninjektion möglich ist.

Da diese Arbeit zeigen konnte, dass Adsorbatmoleküle nur schwach an die Oberflächen von Übergangsmetalldichalkogeniden bei Temperaturen um 120 K binden, wird zudem die Perspektive eröffnet, diese Materialien mit anderen Molekülschaltern zu testen. Werden nun andere Methoden zur Entkopplung von funktionalen Molekülgruppen von Oberflächen mit diesen schwach wechselwirkenden Materialien kombiniert, z.B. Plattformbasierte molekulare Photoschalter [21], kann dies eine Möglichkeit zur Realisierung von hocheffektivem, reversiblen Photoschalten auf Oberflächen darstellen.

Ein weitere zentrale Erkenntnis aus den hier präsentierten Ergebnissen ist die Tatsache, dass Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie als ein wertvolles Werkzeug bei der Untersuchung von organischen Spincrossover-Komplexen auf Oberflächen dienen kann. Dies wurde hier an dünnen Schichten von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ auf einer Au(111)-Oberfläche gezeigt und kann nun auf weitere Materialien dieser Klasse ausgedehnt werden. Auch der hier erstmals entdeckte *VUV-IESST*-Effekt kann dazu dienen, Anregungsmechanismen

dieser Komplexe zu studieren und im Vergleich mit den verwandten Effekten bei Einstrahlung von weicher und harter Röntgenstrahlung (SOXIESST, HAXIESST) ein besseres Verständnis dieser Zusammenhänge zu liefern. Die Untersuchung der Zerfallsdynamik des durch VUV-Einstrahlung induzierten metastabilen High-Spin-Zustandes ist eine Methode auf diesem Wege. Es ist darüber hinaus eine sehr interessante Fragestellung, ob sich die sehr scharfen temperaturabhängigen Spin-Übergänge in kristallinen Systemen von Spincrossover-Materialien auch in dünnen Schichten reproduzieren lassen. Dies ist zudem ein wichtiger Schritt in Bezug auf die Anwendungsorientierung solcher Materialien. Um dies zu realisieren, kann versucht werden, die Ordnung der adsorbierten Moleküle in den Schichten weiter zu optimieren. Technische Fortschritte bei der Konstruktion von spinauflösenden Detektoren ermöglichen es darüber hinaus, den Aufwand solcher Photoelektronenspektroskopie-Experimente zu reduzieren. Werden die Untersuchungen daher auf spinauflösende Verfahren ausgeweitet wird es möglich, den Grad der Spinpolarisation von Molekülstrukturen in den Spektren von High- und Low-Spin-Zustand zu bestimmen und damit auch die Effizienz des Spinschaltens zu ermitteln.

Ein sehr vielversprechender Ansatz bietet sich zudem durch die Kombination der beiden in dieser Arbeit untersuchten Modellsysteme. Die Au(111)-Oberfläche wechselwirkt beispielsweise immer noch so stark mit einigen Spincrossover-Komplexen, dass die erste Lage dieser Moleküle dissoziiert und damit ihre Funktionalität verliert [120]. Die Verwendung von Schichtkristallen als Substrate zeigt an dieser Stelle die Perspektive auf, dieses Problem zu umgehen, da auf Oberflächen von Übergangsmetalldichalkogeniden die Kopplungsstärke zwischen Adsorbaten und Substrat, wie hier gezeigt, sehr schwach ausfällt. Gelingt es, dies mit gut geordneten Schichten zu kombinieren, können die sehr scharfen Spin-Übergänge, wie sie bisher hauptsächlich in kristallinen Systemen von Spincrossover-Materialien beobachtet werden, möglicherweise auch in dünnen Schichten reproduziert werden. Spinauflösende Photoelektronenspektroskopie bietet sich auch hier als ideales Werkzeug an, um diese Systeme weiter zu untersuchen. Im Zusammenhang mit der großen Bandbreite an elektronischen Eigenschaften, welche die Übergangsmetalldichalkogenide anbieten, können solche Spinschalter/Substrat-Kombinationen erste Konzepte für Spintronik-basierte elektronische Bauteile andeuten.

Teil IV

Anhang

A Spincrossover-Komplexe: Hintergrundinformationen

In dieser Sektion werden die experimentellen Details zur Präparation der dünnen Filme von SCO-Komplexen auf Gold näher wiedergegeben. Abbildung A.1 zeigt zunächst ein Schema der separaten Bedampfungskammer, welche zur Präparation dieser Proben zusammengestellt wurde. Die Vakuumkammer selbst hat einen Außendurchmesser von 14 cm. Wesentliche Bauteile sind eine wassergekühlte Knudsenzelle zur Evaporation der SCO-Moleküle, eine Bayard-Alpert-Druckmessröhre und ein eigener Transferarm, der die modulare Montage des Aufbaus an bestehenden Experimenten erleichtert. Zudem ist die Kammer mit einer Turbomolekularpumpe und dazugehöriger ölfreier Vorvakuumpumpe ausgestattet.

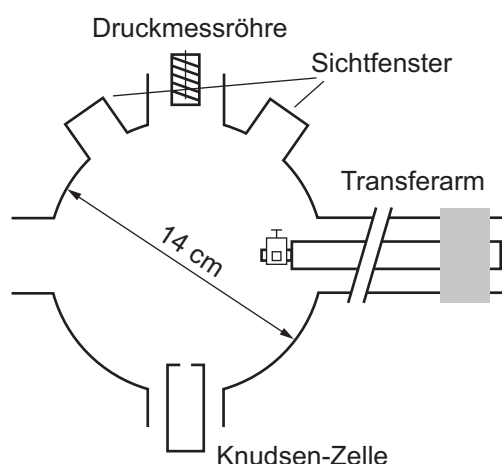


Abbildung A.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Bedampfungskammer für SCO-Komplexe in der Seitenansicht (nicht maßstabsgetreu).

Vor Beginn jeder Messkampagne wurde der Präparationsaufbau ausgeheizt und die Knudsenzelle bei Temperaturen von bis zu 500°C sorgfältig ausgegast. Darauf folgend wurde der Aufbau mit Stickstoff belüftet und die Knudsenzelle mit dem als Pulver vorliegenden SCO-Material befüllt, da die thermische Stabilität der Moleküle für den Ausheizvorgang nicht ausreicht. Nach erneutem Evakuieren des Aufbaus dient ein vorsichtiges Erhitzen der Knudsenzelle bis etwa 85°C dazu, Verunreinigungen und Gaseinschlüsse aus dem Material im Tiegel zu entfernen.

Bei der Präparation der etwa 7 nm dicken Filme von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})$ auf Au(111)-Oberflächen in der vorliegenden Arbeit wurden schließlich Temperaturen von 90–100°C verwendet. Dieser Vorgang führt in der Regel zu einem Druckanstieg in der Bedampfungskammer von einem Basisdruck von $1 - 2 \cdot 10^{-9}$ mbar auf bis zu $1.5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Unter diesen

Bedingungen konnten bei einer Depositionszeit von 150 s gut reproduzierbare Schichtdicken erzielt werden. Bei höherem oder niedrigerem Druck muss die Depositionszeit entsprechend angepasst werden.

Das Au(111)-Substrat wurde vor jeder Präparation mit alternierenden Zyklen von Ar-Ionen-Bombardement und Erhitzen mit einer Elektronenstoßheizung vorbereitet. Als Quelle für die Ar-Ionen wurde eine tectra Gen2 Plasma Source verwendet, in der durch Mikrowellen-Einkopplung ein Plasma erzeugt wird. Der Ar-Partialdruck in der Präparationskammer des Experiments lag dabei im Bereich von $7 - 8 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die sog. *Extraction Voltage*, die dazu dient, Ionen aus dem Plasma zu extrahieren, wurde zu $U_{\text{extr}} = -600$ V gewählt, die Beschleunigungsspannung der Ionen U_{Ion} zu 2 kV. Die Heizleistung des Plasmas kann über den Stromfluss geregelt werden, dieser lag für alle Präparationsvorgänge bei 22 mA. Das Gold-Substrat wurde pro Präparationsvorgang für 10 min unter einem Einfallswinkel von 45° den beschleunigten Ar-Ionen ausgesetzt.

Das anschließende Erhitzen des Substrates erfolgte mit einer rückseitigen Hochtemperatur-Elektronenstoßheizung [122]. Mit einem Filamentstrom von $I_{\text{Fil}} = 3.5$ A, einer Beschleunigungsspannung in Richtung der Probe von $U_A = 400$ V und einem Emissionsstrom von $I_{\text{Emis}} = 3 - 4$ mA konnten Temperaturen von etwa 500°C erreicht werden. Dies wurde mit einem Infrarot-Pyrometer anhand von Emissionen von der Oberseite des Gold-Einkristalls durch ein UHV-Sichtfenster des Aufbaus hindurch überprüft. Der Einkristall wurde pro Präparationszyklus für 30 min unter diesen Bedingungen erwärmt.

Ein neu eingeschleustes Substrat wurde mit zehn der beschriebenen Präparationszyklen vorbereitet, bevor die Deposition von SCO-Molekülen gestartet wurde. Bereits im Vakuumsystem vorhandene Gold-Einkristalle wiesen nach zwei bis drei Zyklen eine gute Oberflächenqualität auf. Die Oberflächenqualität kann anhand des LEED-Beugungsbildes und durch ARPES-Messung des charakteristischen Oberflächenzustandes untersucht werden, wie in Abschnitt 4.4, Abb. 4.7 gezeigt.

Die folgenden Seiten dieses Abschnitts enthalten die *Hintergrundinformationen* zu Veröffentlichung [III], in denen neben weiteren Informationen zum Experiment auch die Schritte zur Berechnung des temperaturabhängigen Low-Spin-Anteils aus der Intensität der Low-Spin-Bande und die Herleitung der Relaxationskonstanten bei der Spinübergangstemperatur enthalten sind.

Supporting Information

© Wiley-VCH 2014

69451 Weinheim, Germany

Iron(II) Spin-Crossover Complexes in Ultrathin Films: Electronic Structure and Spin-State Switching by Visible and Vacuum-UV Light**

E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp, and F. Tuczek**

ange_201307968_sm_miscellaneous_information.pdf

1. Experimental details of the photoemission experiments

The Au(111) substrate has been carefully prepared by several cycles of Ar-sputtering with an acceleration voltage of 2 kV and annealing to ≈ 500 °C by back-side electron bombardment. The surface quality was monitored by measuring the characteristic surface state of the Au(111) surface at room temperature. Molecules were evaporated from a Knudsen cell (Chell Instruments) at ≈ 90 °C onto the clean gold substrate with the substrate at room temperature. During a typical deposition the pressure inside the deposition chamber rose from $\approx 2 \cdot 10^{-9}$ mbar to $\approx 1.5 \cdot 10^{-8}$ mbar.

The photoemission experiments were performed with our angle resolving photoelectron spectrometer ASPHERE III at DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron) employing a hemispherical electron analyser (VG Scienta R4000) at a base pressure of below $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. The UPS measurements were performed with a monochromatized He gas-discharge source (photon energy 21.22 eV). A total energy resolution of 20 meV was achieved. The position of the Fermi level was determined with the clean gold sample. The base pressure inside the analysis chamber was $\approx 2.7 \cdot 10^{-10}$ mbar. All photoelectron spectra were measured with an emission angle of 9° and a parallel detection of $\pm 13^\circ$. The photoelectron spectra of the thin molecular film did not show any energy dispersion and we therefore averaged over an emission angle range of 16° to get a more favorable signal-to-noise ratio.

The samples were cooled and heated with rates of ≈ 3 K/min between room temperature and ≈ 100 K and below 1 K/min from 28 – 100 K. Photoelectron spectra were recorded continuously during sample cooling and heating with the acquisition of one spectrum taking about 130 s.

To investigate the irradiation-induced spin-state modifications we used a laser module with a wavelength of 532 nm and an output power of 50 mW (Picotronic GmbH). The laser beam was collimated to a diameter of 6 mm, leading to a maximum power density of ≈ 155 mW/cm² at the sample surface. Absorptive neutral density filters with transmissions in the range of 0.5 – 0.05 were used to reduce the laser intensity for the flux-dependent measurements.

To account for the sample charging and shifts during laser irradiation as well as for better visibility, the energy axis of each spectrum was calibrated to the position of the feature at a binding energy of 4.5 eV. Hence, all energies in the present work are given as “relative binding energy”.

Density functional theory (DFT) calculations were performed on a BP86/tzvp level,[2,3] as described in ref. [4]. Photoelectron spectra were calculated from the DFT results by assigning gaussian profiles of equal intensity and a width of 700 meV to each molecular orbital.

2. Estimation of film thickness

The layer thickness was estimated by averaging the electron inelastic mean free path of several organic materials for a kinetic energy of 16.5 eV [1] and comparison of the adsorption from the photoemission intensity near the Fermi level of the bare substrate and a typical deposition. We obtain $\lambda_{\text{MFP}} = 18.4$ Å and thus a layer thickness of 6 – 8 nm.

A film thickness of 7 nm corresponds to 5 ML based on the molecular unit cell dimension of 1.4 nm x 0.76 nm determined from STM measurements [4]. We note that one unit cell contains two molecules.

3. Calculation of LS fraction

The intensity of the LS feature was fitted with a single Gaussian profile with an exponentially decaying background. To account for sample quality and aging the temperature-dependent intensity curves were rescaled to similar values in the temperature range from 300 K to 120 K. This procedure is based on the assumption that the intensities of the LS feature are not influenced by optical irradiation in this temperature interval.

Assuming that the maximum intensity I_{LS} observed at 52 K in the dark sample can be assigned to the LS state and the residual intensity at 28 K under irradiation with 532 nm, I_{HS} , at the LS feature position can be assigned to the HS state. The HS and LS reference spectra are given as shown in Fig. 3 of the paper. With these references, the temperature-dependent intensity can be converted to the LS fraction of the molecular layer at a given temperature. A factor c is defined from the relation $I_{HS} = c \cdot I_{LS}$, $c < 1$. With these definitions, the LS feature intensity at a given temperature $I(T)$ is given by a superposition of both contributions multiplied by the respective HS and LS fractions:

$$I(T) = (1 - \gamma_{HS}) \cdot I_{LS} + \gamma_{HS} \cdot I_{HS}.$$

By replacing I_{HS} with I_{LS} and rewriting the equation to determine γ_{HS} , we obtain

$$\gamma_{HS} = \frac{I(T) - I_{LS}}{c \cdot I_{LS} - I_{LS}}.$$

Hence, the LS fraction is given by

$$\gamma_{LS} = 1 - \frac{I(T) - I_{LS}}{(c \cdot I_{LS}) - I_{LS}}.$$

The LS fractions shown in Figure 4 of the paper were obtained with $c = 0.09$.

4. Spin transition temperature as a function of laser intensity

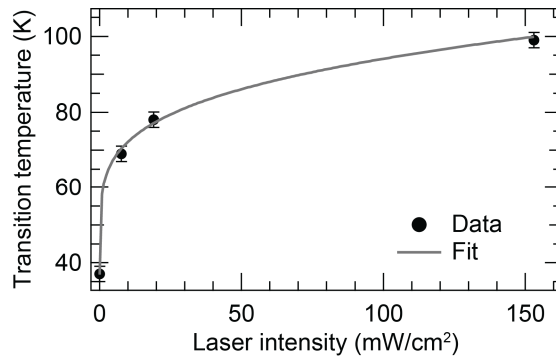


Fig. S1. LIESST transition temperatures for varying 532 nm laser intensities. Data points are shown as black circles, an exponential fit to the data is illustrated by a grey line.

At the spin transition temperature we have (cf main text):

$$k_{\text{HL}} = k_{\text{ex}} = k.$$

Based on the Arrhenius equation for k_{HL} and the dependence of k_{ex} on P_{L} , the transition temperature dependence on P_{L} is given by

$$T = \frac{E_{\text{A}}}{R} \cdot \frac{1}{\ln \frac{A}{k}}, \quad k = \frac{P_{\text{L}}}{h \cdot \frac{c}{532 \text{ nm}}} \cdot \sigma,$$

P_{L} being the laser intensity, σ the optical absorption cross section (see below), h the Planck constant, c the speed of light, and R the gas constant.

From the fit, the activation energy is determined to $E_{\text{A}} = 232 \text{ cm}^{-1}$ and the pre-exponential factor to $A = 4.7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, which approximately corresponds to the fit result from the Arrhenius plot shown in Fig. 5 of the paper.

5. Magnetic susceptibility of Fe(bpz)₂(phen) (1) under permanent irradiation

The magnetic susceptibility data of all compounds was collected in a temperature range of 2 – 300 K (at 2 K/min) on microcrystalline powder samples with a SQUID magnetometer (MPMS-7, Quantum Design) and a magnetic field strength of 1 T.

Experimental susceptibility data were corrected for the underlying diamagnetism using Pascal's constants. The temperature dependent magnetic contribution of the sample holder was experimentally determined and subtracted from the measured susceptibility data. Photomagnetic measurements were performed using a Melles Griot 35KAP431 LASER ($\lambda = 520$ nm, 10 mW) and fiber optics to couple the irradiation into the cavity of the SQUID magnetometer.

Figure S2 shows the magnetic susceptibility of a thin powder layer of **1**.

After 60 min of irradiation at 5 K a saturation value of $0.41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ is obtained. Heating of the sample without further irradiation yields a *meta*-HS to LS transition temperature of $T_{\text{LIESST}} = 42$ K. Continuous irradiation leads to an increase of $\chi_{\text{m}}T$ and a small shift of the transition temperature, which can now be determined to be 45 K.

During cooling with continuous irradiation from 100 K to 5 K a reduced maximum value of $\chi_{\text{m}}T$ is achieved at significantly lower temperatures. A temperature scan rate of 2K/min was used. We note that Palamarciuc et al. have also reported a shift of T_{LIESST} under continuous irradiation.[5]

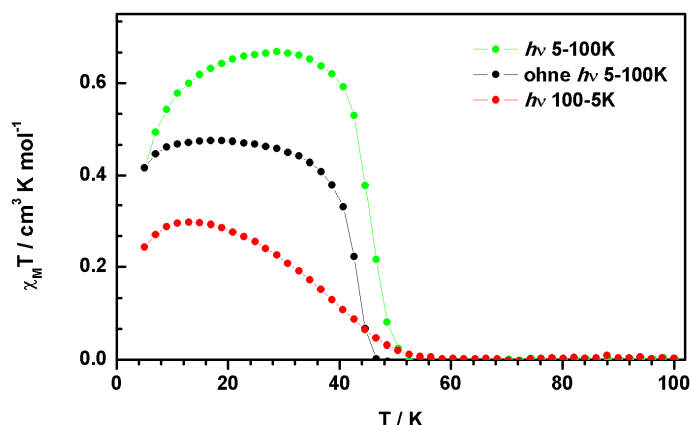


Fig S2. Magnetic susceptibility of Fe(bpz)₂(phen) without irradiation (black) and with irradiation (green) upon heating from 5 K to 100K. In red, data under irradiation upon cooling from 100K to 5 K.

6. Cooling and Heating curves

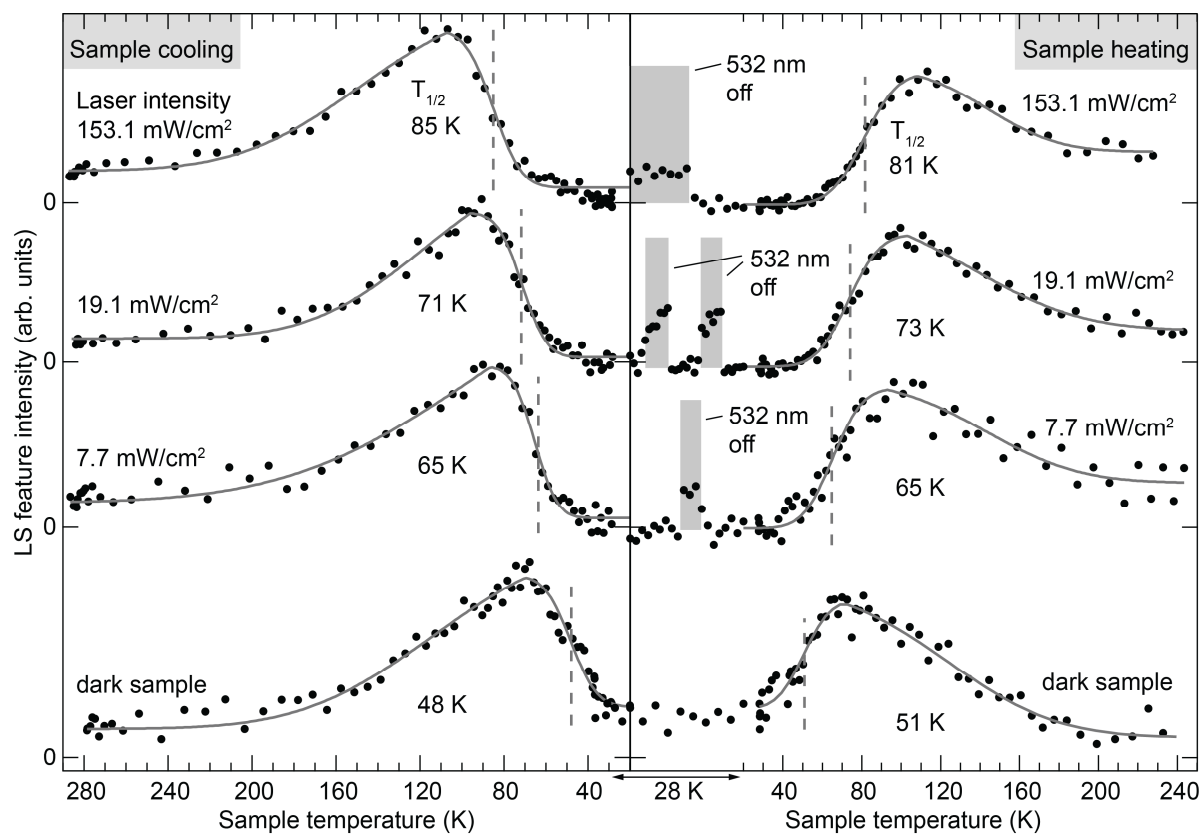


Figure S3. Intensity of the low spin feature during sample cooling and heating as well as under permanent irradiation with varying intensities of 532 nm light. Points of inflection in the regions of decreasing intensity due to population of the mHS state are indicated by dashed vertical lines; corresponding temperatures are also indicated, being very similar for cooling and heating curves. The data indicates the absence of a hysteresis. Grey shaded areas illustrate measurements without additional irradiation.

7. Absorption cross section for optical excitation

The absorption cross section is based on

$$\sigma = \ln(10) \cdot \frac{1000}{N} \cdot \varepsilon = 3.81 \cdot 10^{-21} \cdot \varepsilon \quad (1)$$

from ref [6,7].

The extinction coefficient ε is given by

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d} \quad (2)$$

and the extinction $E_{\text{max. 513nm}}^{\text{LS}} = 0.76759$ is given from the UV/Vis spectrum of a 480 nm layer of $\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})$ on quartz glass:

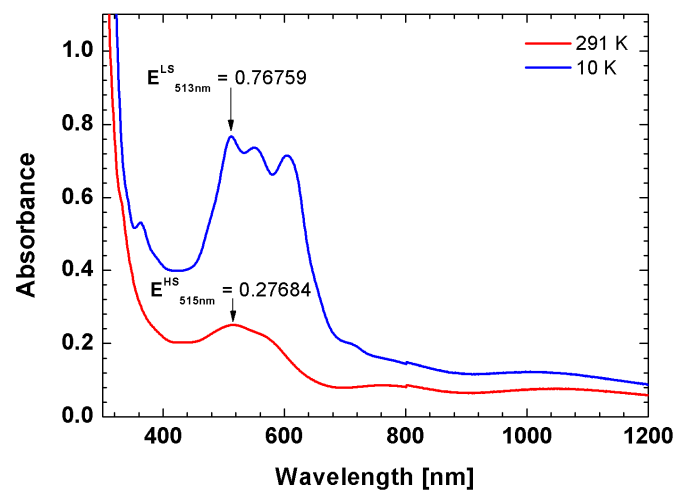


Fig S4. UV/Vis spectrum of $\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})$ at 291 K (red) and 10 K (blue).

The concentration c is 4.44 mol/l based on the approximation

$$c = \frac{n}{V} = \frac{n}{\pi \cdot r^2 \cdot h} \quad (3)$$

with radius $r = 7.5$ mm from the quartz glass diameter of 15 mm and layer thickness $h = 480$ nm. The number of molecules on the quartz glass was calculated with a molecular height of 0.76 nm and an area per molecule of 0.532 nm^2 . [4]

With Eqs. (2) and (1) one obtains $\varepsilon = 3603 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $\sigma = 1.37 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.

8. LIESST relaxation in 480 nm thick films

The relaxation behaviour at two temperatures was monitored by UV/Vis absorption spectroscopy. Conversion to the *m*HS state was achieved by irradiation with 519 nm (3xLED, 240 mW, Fa. LUXEOM LMXL-PM01-0080) for 5 min at 15 K. The relaxation to the LS state was investigated at 42 K and 30 K in a range from 0 to 2200 and 3000 seconds, respectively.

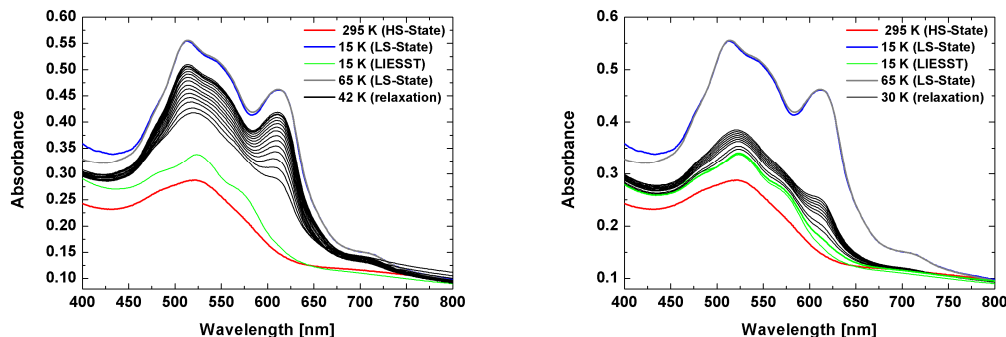


Fig. S5: HS-state at 295 K (Red), LS-state at 15K (Blue), *m*HS-state after illumination at 15 K (green), LS-state at 65 K (grey) and temperature dependence *m*HS-LS relaxation at 42 K and 30K (black).

The time dependence of γ_{HS} is shown in Figure S6.

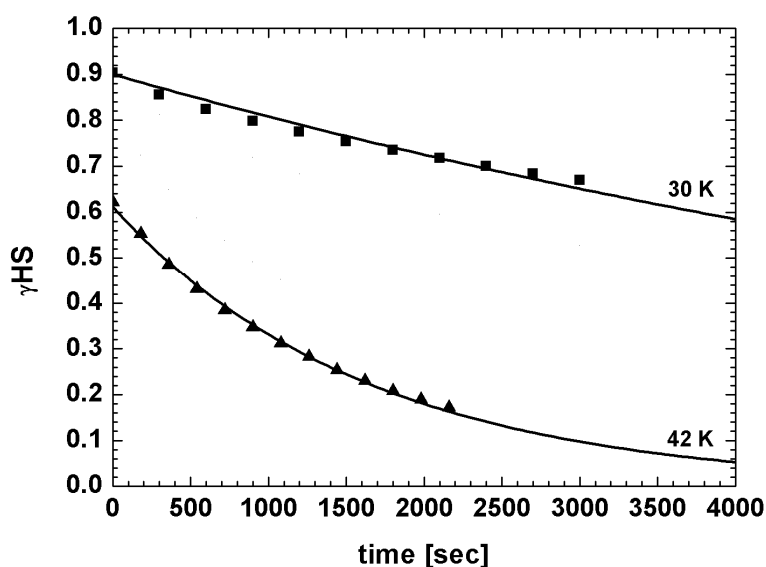


Fig. S6: Time dependence at various temperatures of γ_{HS} generated by light irradiation at 15 K.

The relaxation rates k are resulting from the approximation of a monomolecular decay and are summarized in Table S1.

Table S1: Relaxation rate k for 42 K and 30 K.

Temperature [K]	Relaxation rate [s^{-1}]	A_0
42	$6.1 \cdot 10^{-4}$	0.6
30	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.9

9. HS – LS relaxation kinetics at 28 K

The low temperature relaxation behaviour can be described as a process of simultaneous excitation by the VUV irradiation and HS-to-LS relaxation:

$$\frac{d\gamma_{\text{HS}}}{dt} = -(k_{\text{HL}} + k_{\text{ex}}) \cdot \gamma_{\text{HS}} + k_{\text{ex}}.$$

Integration of this differential equation with the condition $\gamma_{\text{HS}}(0) = 1$ leads to

$$\gamma_{\text{HS}} = \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{HL}} + k_{\text{ex}}} + \left(1 - \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{HL}} + k_{\text{ex}}}\right) \cdot e^{-(k_{\text{HL}} + k_{\text{ex}})t}.$$

The result shows that γ_{HS} reaches a steady-state value of

$$\gamma_{\text{HS}}^{\text{SS}} = \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{HL}} + k_{\text{ex}}}$$

for $t \rightarrow \infty$, in agreement with Eq. (1) of the paper.

Since after switching off the 532 nm irradiation the LS fraction is found to return to a value of ~ 0.25 within the acquisition time of one spectrum (130s), we can estimate that

$k_{\text{ex}} + k_{\text{HL}} = 7.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. With $\gamma_{\text{HS}}^{\text{SS}} = 0.75$, the rates of k_{ex} and k_{HL} are $k_{\text{ex}} = 5.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{HL}} = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

References

- [1] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1993**, 21, 165-176.
- [2] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**
- [3] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 6898– 6911.
- [4] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6262.
- [5] T. Palamarciuc, J.C. Oberg, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, J.-F. Létard, P. Rosa *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 9690–9695.
- [6] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 4.
- [7] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (3rd Ed.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2006.

B Präparation von Azobenzol-Filmen

Die Vorrichtung zur Präparation von Azobenzol-Schichten basiert, wie in Kapitel 5 beschrieben, auf dem Prinzip der Sublimation. Der Druck in einer gefüllten Glasampulle wird so weit verringert, dass die Moleküle bei Raumtemperatur durch den eigenen Gasdruck aus der festen Phase in die Gasphase übergehen können. Dies ist so realisiert, dass ein mit einer Turbomolekularpumpe verbundener, abgeschmolzener Glas-Metall-Verbinder evakuiert wird, welcher mit Azobenzol-Kristallen gefüllt ist. Gleichzeitig dient ein ebenfalls mit der Apparatur verbundenes Gasdosierventil dazu, eine Verbindung zu einer Präparations- oder Analysechamber herzustellen, wie dies in Kapitel 5 schematisch dargestellt ist (Abb. 5.1). Das Gasdosierventil erlaubt es zugleich, den Azobenzol-Partialdruck in der verbundenen Ultrahochvakuumkammer sehr genau zu regulieren. Über den Azobenzol-Partialdruck kann die Geschwindigkeit des Schichtwachstums gesteuert werden. In Abb. B.1 ist der Aufbau am Phoibos-Experiment im Kieler Labor und an der Präparationskammer des HE-SGM-Aufbaus am Speicherring BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin gezeigt.

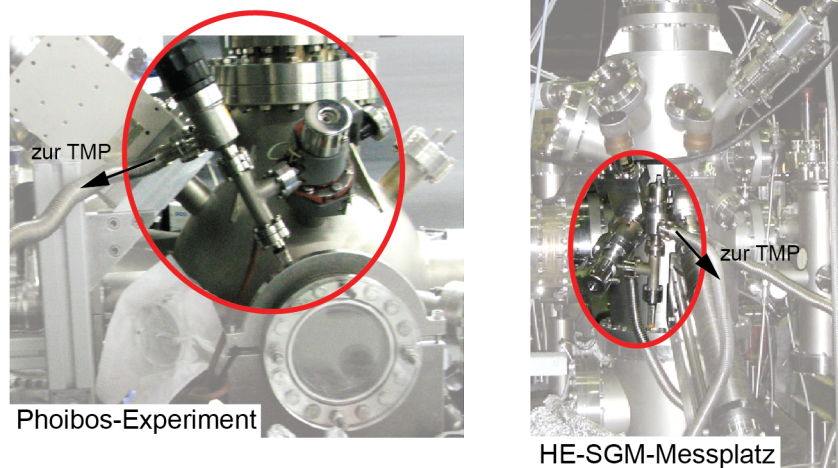


Abbildung B.1: Azobenzol-Sublimations-Aufbau am Phoibos-Experiment (links) und an der Präparationskammer des HE-SGM-Messplatzes an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin (rechts).

Tatsächlich können die konkreten Präparationsparameter je nach Geometrie des UHV-Aufbaus und der Montage Druckmessröhre stark variieren. Daher werden hier die wesentlichen Parameter an beiden verwendeten Experimenten zusammengefasst. Es sei angemerkt, dass alle im Folgenden genannten Werte für Azobenzol-Partialdrücke nicht um Gaskorrekturfaktoren berichtigt wurden.

Am HE-SGM-Aufbau konnten reproduzierbar Filme mit einer Schichtdicke von $\approx 18 \text{ \AA}$

bei einem Partialdruck von $3.0 - 3.2 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Depositionszeit von 10 min präpariert werden. Für geringere Schichtdicken von 3 – 4 Å wurden Partialdrücke von $3.0 - 3.5 \cdot 10^{-9}$ mbar bei einer Depositionszeit von 150 s verwendet. Die Substrattemperatur lag während der Präparation gewöhnlich im Bereich von 110–125 K. Es wurden keine signifikanten Unterschiede in der resultierenden Schichtdicke zwischen den TMDC-Substraten 1T–TiTe₂ und 1T–HfS₂ festgestellt.

Am Phoibos-Experiment in Kieler Labor war es möglich, Azobenzol direkt in der Analyse kammer auf ein Substrat aufzubringen. Daher lagen die Temperaturen des Substrates während Präparation und Messung in diesem Fall zwischen 120 K und 95 K. Bei einer Depositionszeit von 14 min wurde mit Partialdrücken von $0.8 - 1.2 \cdot 10^{-9}$ mbar eine maximale Schichtdicke von 16 Å erreicht. Analog sind dünnere Schichten mit 3 – 4 Å hier mit etwa 120 s Depositionszeit realisierbar.

Bei allen Präparationsvorgängen wurde die Vorratsampulle mindestens 30 min lang evakuiert, bevor mit dem Depositionsvorgang begonnen wurde. Zudem ging den Untersuchungen stets eine ausführliche Charakterisierung eines neu unter UHV-Bedingungen gespaltenen TMDC-Substrates voraus.

C Optische Aufbauten

Azobenzol-Untersuchungen

Eine wichtige Herausforderung bei Experimenten an photoschaltbaren organischen Molekülen ist es, einen adäquaten Photonenfluss des "Schaltlichtes", d.h. Photonen der für die zu studierenden Effekte richtigen Energie, an der Probenoberfläche sicherzustellen. Im konkreten Fall von Azobenzol kommt hinzu, dass für die *trans*-zu-*cis*-Isomerisation eine Wellenlänge von 365 nm benötigt wird, was die Auswahl an verfügbaren Strahlungsquellen stark einschränkt. Zudem muss darauf geachtet werden, dass UHV-Sichtfenster, welche zum Einkoppeln der Strahlung verwendet werden, eine ausreichende Transmission im UV-Bereich aufweisen. Bei den hier vorgestellten Arbeiten war bereits ein *LED Power Pen* (Dr. Hönle AG) mit einer optischen Leistung von 500 mW vorhanden. Dieser ist jedoch mit einer Optik ausgestattet, welche die Strahlung auf einen Fokuspunkt in 11 mm Abstand von seiner Austrittslinse fokussiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein auf dem *Linos Mikrobank*-System basierender Aufbau entwickelt, um das UV-Licht des *LED Power Pen* zu kollimieren. Die einzelnen Komponenten der Strahlführung sind in Abb. C.1 detailliert gezeigt. Mit diesem Aufbau kann im Abstand von 23 cm vom Ende des optischen Aufbaus (dies entspricht etwa der Probenposition) eine Leistungsdichte von bis zu 85 mW/cm^2 erzielt werden. Dieser Aufbau ist zugleich kompakt und modular, so dass die Verwendung an verschiedenen Experimenten möglich ist und die optischen Elemente auch auf unterschiedliche Abstände zwischen UHV-Sichtfenster und Probe angepasst werden können.

Um auch die *cis*-zu-*trans*-Isomerisation von Azobenzol untersuchen zu können, wurde eine *Single Chip LED* mit einer Emissionswellenlänge von 435 nm und einer optischen Leistung von 380 mW beschafft. Mit Hilfe einer *LED Spot Optic* (siehe Abb. C.2), welche eine Divergenz von $\pm 2^\circ$ aufweist, wurde in einem zum *LED Power Pen* vergleichbaren

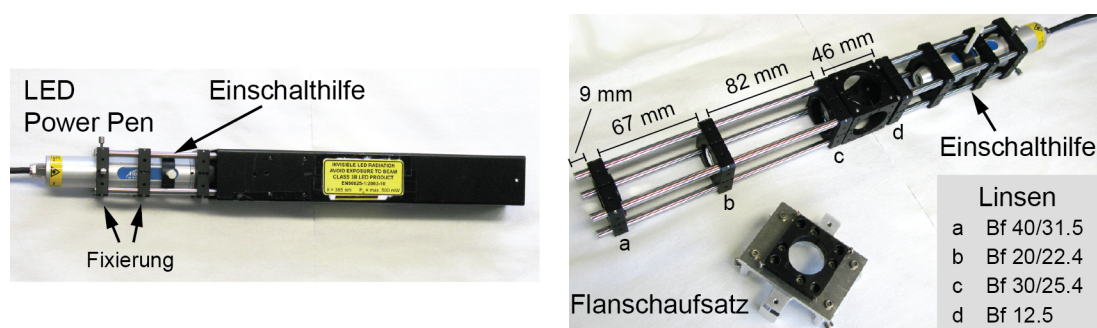


Abbildung C.1: Aufbau der Strahlführung für die Beleuchtung von Proben mit dem Licht einer Wellenlänge von 365 nm des *LED Power Pen*. Mit Abschirmung (links) und sichtbaren Einzelkomponenten (rechts), sowie zugehörigen Brennweiten und Abständen.

LED Power Pen		435 nm LED	
Wellenlänge	365 nm \pm 10 nm	Wellenlänge	435 nm \pm 20 nm
optische Leistung	500 mW	optische Leistung	380 mW bei 350 mA
Fokusentfernung	11 mm	Abstrahlwinkel	\pm 75°
Lieferant	Dr. Hönle AG	Lieferant	Roithner Lasertechnik GmbH

Tabelle C.1: Einiger Parameter der Lichtquellen, die für Photoisomerisationsexperimente an Azobenzol verwendet wurden.

Abstand eine Leistungsdichte von etwa 35 mW/cm² erreicht. Jedoch reichte dies bei bisherigen Untersuchungen nicht aus, um ein Rückschalten der Azobenzol-Moleküle in den *trans*-Zustand zu induzieren.

Einige Parameter beider Strahlungsquellen sind in Tab. C.1 zusammengefasst.

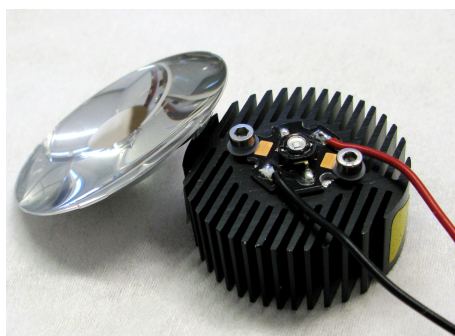


Abbildung C.2: LED-Chip mit einer Emissionswellenlänge von 435 nm auf einem Kühlkörper. Links im Bild ist eine *LED Spot Optic*, die auf den LED-Chip aufgesetzt werden kann.

Spincrossover-Messungen

Ähnlich wie bei den Untersuchungen an den photoschaltbaren Azobenzol-Molekülen, stellte sich auch für die SCO-Komplexe die Herausforderung, bei beleuchtungsabhängigen Messungen ausreichende Intensität von Licht im sichtbaren Spektralbereich auf die Probenoberfläche zu bringen. Das Ziel ist hier, den metastabilen HS-Zustand bei Temperaturen von $T < 44$ K zu induzieren. Da LED-Quellen meist einen sehr großen Abstrahlwinkel aufweisen und ihr Licht daher nur mit erhöhtem Aufwand kollimiert werden kann, wurde ein Lasermodul mit einer optischen Leistung von 50 mW bei einer Emissionswellenlänge von 532 nm beschafft (Picotronic GmbH). Dieses Lasermodul zeichnet sich durch einen geringen Durchmesser des Lichtflecks von 6 mm und eine sehr geringe Divergenz aus. Dies entspricht einer Leistungsdichte von bis zu 153 mW/cm². Um Experimente durchführen zu können, wurde das Modul mit einer kompakten Halterung für Sichtfenster-Flansche von UHV-Aufbauten ausgestattet und mit einem zusätzlichen Einschub für verschiedene Graufilter (Edmund Optics GmbH) versehen (siehe Abb. C.3). Auf diesem Wege sind durch Abschwächung der vom Lasermodul emittierten Strahlung mit

Wellenlänge	532 nm
optische Leistung	50 mW
Laserklasse	3B
Strahldurchmesser	6 mm
Divergenz	0.1 mrad

Tabelle C.2: Einige Parameter des Lasers, der für die Untersuchung des LIESST-Effektes an SCO-Komplexen verwendet wurde.

Graufiltern unterschiedlicher Transmission auch intensitätsabhängige Untersuchungen möglich.

Die wesentlichen Parameter des Lasermoduls sind zudem in Tab. C.2 zusammengefasst.

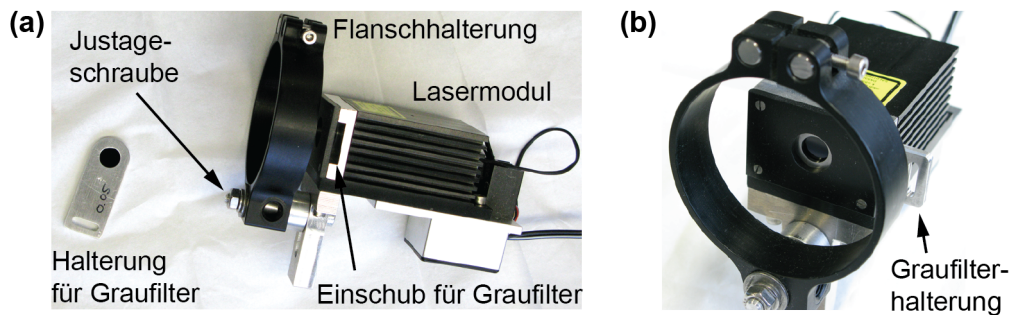


Abbildung C.3: (a) Seitenansicht des 532 nm-Lasermoduls für die Untersuchung lichtinduzierter Effekte in SCO-Komplexen mit Halterung zur Montage an UHV-Aufbauten. Links im Bild ist ein Graufilter mit Halterung gezeigt (in diesem Fall mit einer Transmission von $T = 0.05$). (b) Lasermodul mit Halterung in der Frontansicht mit eingesetztem Graufilter.

D Umbau und Test eines Aufbaus für Inverse Photoelektronenspektroskopie

Modifikation des experimentellen Aufbaus

Bei funktionalen organischen Molekülen haben viele Zustandsänderungen direkte Auswirkungen auf die elektronische Struktur des Materials, in vielen Fällen insbesondere auf die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO. Mit direkter PES ist die besetzte elektronische Struktur zugänglich und Verschiebungen des HOMO können analysiert werden. Darüber hinaus können jedoch auch in der unbesetzten elektronischen Struktur signifikante Veränderungen stattfinden. Um diese zu untersuchen, steht neben Methoden wie der Zwei-Photon-Photoemission auch die Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES¹) zur Verfügung. Bei diesem Verfahren wird die Probe mit Elektronen beschossen, die dort in unbesetzte Zustände relaxieren können und dabei Photonen der für die elektronischen Übergänge charakteristischen Energie abgeben. Bei Elektronenenergien von weniger als 50 eV werden zudem direkte Übergänge in unbesetzte Bänder der Probe bevorzugt, so dass die unbesetzte elektronische Struktur einer Probe impuls aufgelöst untersucht werden kann. Da der Wirkungsquerschnitt für die Kopplung eines Elektrons an einen unbesetzten Zustand in der Probe jedoch sehr gering ist, sind hohe Elektronenströme im Bereich von μA notwendig. Dies liegt bereits in einem Bereich, der organische Materialien schädigen kann, daher gilt es für entsprechende Untersuchungen einen Kompromiss zwischen Zählrate und Materialstabilität zu finden.

Ein bestehender Aufbau für IPES-Studien wurde im Rahmen dieser Arbeit so weiterentwickelt, dass Proben nun auch unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff untersucht werden können und damit die Möglichkeit besteht, dort z.B. auch Azobenzol-Schichten auf TMDC-Substraten zu präparieren. Als Elektronenquelle dient eine Barium-beschichtete Wolfram-Glühkathode (HeatWaveLabs, Inc.). Die dort emittierten Elektronen werden in einem Viertelkugel-Kondensator um 90° abgelenkt, um zu verhindern, dass Material von der Kathode die Probe verunreinigt. Weitere elektrostatische Linsen dienen zur Fokussierung des Elektronenstrahls. Der Detektor besteht aus einem sphärischen Gitter, das von der Probe emittierte Photonen energie aufgelöst auf eine ortsauflösende Widerstandsanode abbildet. Weitere Details zum Aufbau der Elektronenquelle und zum Abbildungsverhalten des Detektors sind in anderen Arbeiten aufgeführt [123, 124].

Am experimentellen Aufbau wurden zur Vorbereitung von Untersuchungen an funktionalen Molekülen während dieser Arbeit einige Veränderungen vorgenommen, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Zunächst wurde das Experiment mit einer Schnell-Einschleuskammer versehen, die Platz für eine Probe bietet. Das kleine Volumen der Kammer in Kombination mit einer hohen Pumpleistung erlaubt es, Proben innerhalb von 2-3 Stunden in das UHV-System

¹Inverse Photoelektronenspektroskopie

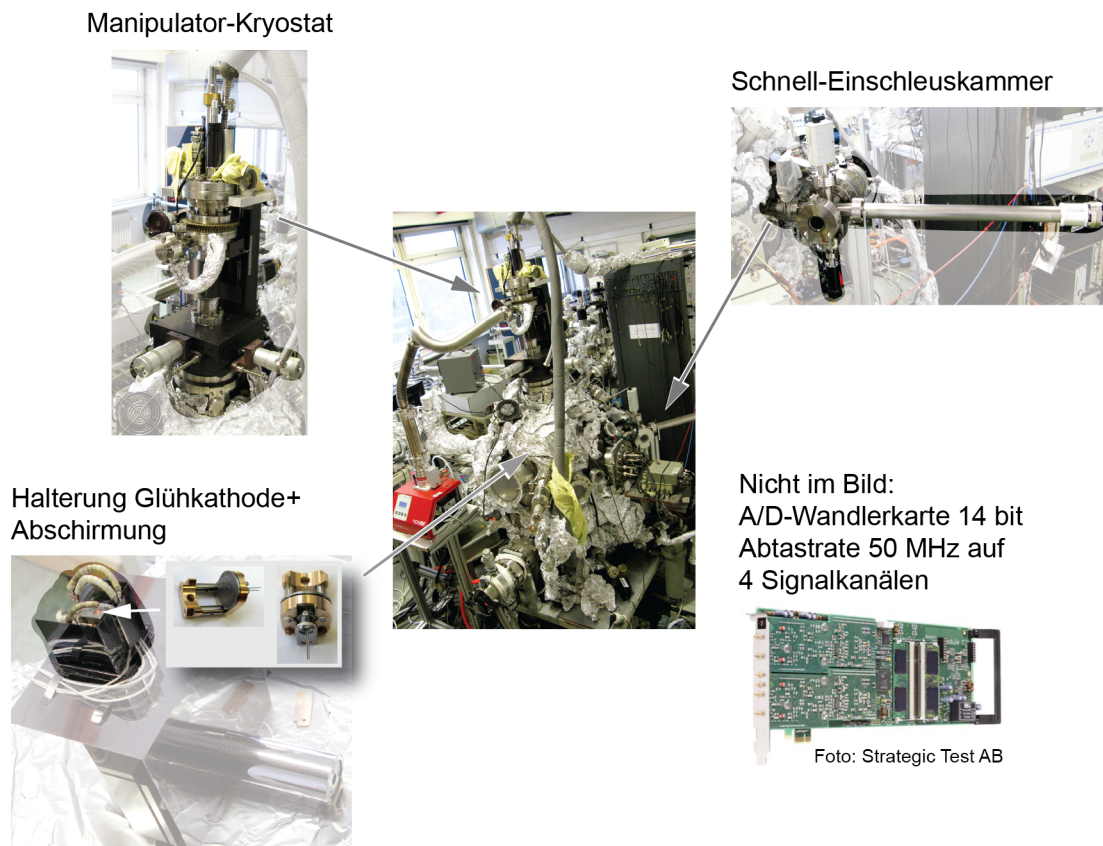


Abbildung D.1: Übersicht der Modifikationen am IPES-Aufbau und der Datenaufnahme.

zu bringen, ohne einen Ausheizvorgang abwarten zu müssen. Zudem ist die Kammer mit einer Vorrichtung zur Spaltung von Proben ausgestattet, was es ermöglicht, z.B. TMDC-Kristalle unter UHV-Bedingungen zu spalten.

Eine essentielle Voraussetzung für die Untersuchung von Azobenzol-Schichten auf TMDC-Substraten ist zudem eine Möglichkeit zur Kühlung von Proben. Zu diesem Zweck wurde der vorhandene Manipulator durch einen Aufbau mit Durchfluss-Kryostat ersetzt, der eine problemlose Kühlung der Proben z.B. mit flüssigem Stickstoff ermöglicht. Bei ersten Tests wurden Probentemperaturen von etwa 80 K gemessen. Weiterhin wurde die z-Achse des Manipulators mit einem Schrittmotor ausgestattet, so dass diese über einen Kontroll-PC automatisiert bewegt werden kann.

Weitere Modifikationen betreffen die Elektronenquelle selbst. So wurde mit Hilfe der Software *SIMION Ion and Electron Optics Simulator* (Scientific Instrument Services, Inc.) ein optimaler Abstand von 1.3 cm zwischen der Glühkathode und der ersten elektrostatischen Linse ermittelt. Die Halterung der Glühkathode wurde entsprechend dieser Ergebnisse modifiziert und mit einer neuen Abschirmung versehen, um die Feldfreiheit zwischen Elektronenquelle und Probe zu gewährleisten. Der neue Aufbau ist in Abb. D.1 im linken unteren Bild gezeigt.

Darüber hinaus wurde die Aufnahme der Daten modernisiert. Bisher wurde zum Aufnehmen und Umrechnen der Signale der Widerstandsanode ein Speicheroszilloskop

(Waverunner 6030A, Teledyne LeCroy) verwendet, jedoch konnte ein signifikanter Anteil der eingehenden Signale aufgrund langsamer interner Datenweitergabe nicht aufgenommen werden. Zudem führte die unzureichende Auflösung des Speicheroszilloskops von 8 bit ohne Interpolation zu Artefakten bei der Datenaufnahme [123]. Um dies zu beheben, wurde eine A/D-Wandlerkarte mit einem PCIe-Interface und einem Auflösungsvermögen von 14 bit beschafft (UF2e-4032, Strategic Test AB). Diese erlaubt ein paralleles Auslesen von bis zu vier Signalkanäle mit einer Abtastrate von jeweils bis zu 50 MHz. Ein neues Software-Interface [124] ermöglicht das Auslesen des Photonendetektors mit der neuen Wandlerkarte. Es besteht darüber hinaus die Option, die minimale Wartezeit zwischen der Aufnahme von zwei Signalen mit einer Softwareerweiterung noch weiter zu verkürzen. Auch bei einer weiteren signifikanten Optimierung der Zählrate kann diese Wandlerkarte damit weiterhin verwendet werden.

Die konkreten Erweiterungen des Aufbaus sind in Abb. D.1 zusammenfassend gezeigt. Neben diesen Veränderungen am Aufbau konnte das Elektronenspektrometer *Leybold-Hereaus Goniometer-mounted Energy Analyzer* in der Vakuumkammer erfolgreich wieder in Betrieb genommen werden, um die Austrittsarbeit der Elektronenquelle zu 3.1 eV zu bestimmen.

Kalibrierung der Elektronenquelle

Das Ziel bei der Konstruktion einer Elektronenquelle für IPES im vorliegenden Aufbau ist, einen kleinen Strahldurchmesser zu erreichen, da die Größe des Photonen-Ausgangspunktes auf der Probe aufgrund der Konstruktionsweise des Detektors die Energieauflösung beeinflusst. Basierend auf bereits vorhandenen Ausgangswerten für den vorliegenden Aufbau wurden in dieser Arbeit die Spannungen an den einzelnen elektrostatischen Linsenelementen weiter optimiert. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der größte Teil der später präsentierten Testmessungen am modifizierten Aufbau mit einer nominellen kinetischen Energie der Elektronen von 20 eV vorgenommen wurde, da der sphärische Gittermonochromator des Detektors bei dieser Photonenenergie das Maximum seiner Reflektivität aufweist.

Zur Optimierung der einzelnen Parameter wurde die Breite des Strahlprofils entlang der z-Achse des Manipulators minimiert. Um dies untersuchen zu können, dient ein spezieller Probenhalter, auf dem ein 2 mm breiter und mehrere Millimeter langer Draht montiert ist, der vom experimentellen Aufbau elektrisch isoliert wurde. Der Stromfluss über diesen Draht kann an einem elektrischen Anschluss am Manipulator ausgelesen werden, der auch zur Überwachung des Stromflusses an der Probe dient.

In Tab. D.1 sind die bisher für einige kinetische Energien der Elektronen ermittelten Spannungen an den Elementen der Elektronenquelle aufgelistet. Die Angaben für die an Kathode und Kathodenblende anzulegenden Spannungen wurden bereits um die Abweichung der Spannungsmodule korrigiert, um die kinetische Energie der Elektronen möglichst exakt einstellen zu können. Es handelt sich insgesamt um folgende Komponenten (Zuordnung in [123]):

U_{Kath}	: Kathode (= Beschleunigungsspannung der Elektronen)
$U_{\text{Kathbl.}}$: Kathodenblende
U_{Anode}	: Anode
U_{Zusatz}	: Zusatzlinse
U_{Herzog}	: Herzogplatten
U_{IK}	: Innenkugel des Viertelkugel-Kondensators
U_{AK}	: Außenkugel des Viertelkugel-Kondensators
U_{L2}	: Linse 2
U_{L3}	: Linse 3

 $E_{\text{kin}} = 30 \text{ eV}$

Linsenelement	Spannung /V
U_{Kath}	30.3
$U_{\text{Kathbl.}}$	29.983
U_{Anode}	38.16
U_{Zusatz}	273
U_{Herzog}	271.035
U_{IK}	346.495
U_{AK}	212.4
U_{L2}	65.22 (?)
U_{L3}	211.86 (?)

 $E_{\text{kin}} = 25 \text{ eV}$

Linsenelement	Spannung /V
U_{Kath}	25.297
$U_{\text{Kathbl.}}$	24(?)
U_{Anode}	44.265
U_{Zusatz}	278
U_{Herzog}	276.07
U_{IK}	351.5
U_{AK}	217.57
U_{L2}	44
U_{L3}	78

 $E_{\text{kin}} = 20 \text{ eV}$

Linsenelement	Spannung /V
U_{Kath}	20.292
$U_{\text{Kathbl.}}$	19.789
U_{Anode}	50.85
U_{Zusatz}	283
U_{Herzog}	281.07
U_{IK}	356.73
U_{AK}	222.5
U_{L2}	63.35
U_{L3}	98

 $E_{\text{kin}} = 15 \text{ eV}$

Linsenelement	Spannung /V
U_{Kath}	15.288
$U_{\text{Kathbl.}}$	14.796
U_{Anode}	62.435
U_{Zusatz}	288
U_{Herzog}	286.07
U_{IK}	362.3
U_{AK}	227.5
U_{L2}	30
U_{L3}	68

Tabelle D.1: Spannungskalibrierung der Elektronenquelle des IPES-Aufbaus für verschiedene kinetische Energien der Elektronen.

Referenzmessungen

Nach Modifikation und Kalibrierung des IPES-Aufbaus wurden verschiedene Testmessungen durchgeführt, um die Funktionsfähigkeit zu demonstrieren. Zu den untersuchten Materialien zählen $1T\text{-TiTe}_2$, $1T\text{-HfS}_2$ und $2H\text{-WSe}_2$.

Um die Möglichkeit für winkelauflösende IPES zu demonstrieren, wurde hier ein repräsentativer Datensatz ausgewählt, der an dem halbleitenden Schichtkristall $2H\text{-WSe}_2$ (direkte Bandlücke 1.8 eV, indirekte Bandlücke 1.2 eV [125]) mit einer effektiven kinetischen Energie der Elektronen von $E_i = 23.1$ eV aufgenommen wurde (siehe Abb. D.2). Ein Vergleich mit der bereits bekannten unbesetzten elektronischen Struktur dieses Materials zeigt eine gute Übereinstimmung mit Spektren entlang der $\Gamma(\text{A})\text{-K}(\text{H})$ -Hochsymmetrieachse [125].

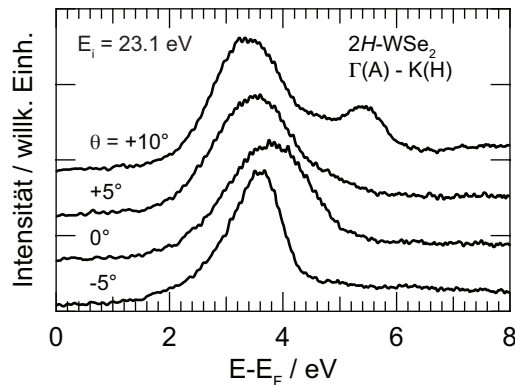


Abbildung D.2: Winkelauflösende IPES-Untersuchungen an $2H\text{-WSe}_2$ bei Raumtemperatur entlang der $\Gamma(\text{A})\text{-K}(\text{H})$ -Richtung. Die kinetische Energie der auftreffenden Elektronen betrug $E_i = 23.1$ eV bei einem Stromfluss an der Probe von $I_S = 8 \mu\text{A}$. Der Einfallswinkel θ der Elektronen ist angegeben.

E Modifikation einer Gasentladungsquelle

Ein Umbau des Photoelektronenspektroskopie-Experimentes im Kieler Labor machte es notwendig, eine kompakte Gasentladungsquelle ohne zusätzlichen Monochromator-Aufbau an der Analysekammer anzubringen. Die Wahl fiel hier auf ein bereits vorhandenes Modell einer SPECS UVS 10/35, die auf dem Prinzip der Kapillaren-Entladung basiert und an einem CF35-Flansch der Analysekammer befestigt werden kann. Der grundlegende Aufbau ist in Abb. E.1 (a) dargestellt. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich Heliumgas (Air Liquide, Alphagaz 2 He, Reinheit 99.9999%) zur Erzeugung der VUV-Strahlung verwendet. Das Plasma wird in diesem Aufbau in einer gasdurchströmten Kapillare erzeugt, ein differentielles Pumpsystem stellt ein Druckgefälle zur Analysekammer her, so dass bei Betrieb der VUV-Quelle nur ein geringer Druckanstieg in den unteren 10^{-9} mbar-Bereich registriert wird.

Aufgrund des veränderten Abstandes zwischen Strahlungsquelle und Probe wurde die UVS 10/35 mit einer neuen Strahlführungskapillare mit einer Länge von 270 mm und einer zugehörigen Abschirmung versehen. Die Entladungskapillare und der Anodenflansch wurden wegen starker Abnutzungseffekte ebenfalls ausgetauscht. Der Verzicht auf einen Monochromator birgt den Nachteil, dass Strahlung jeder im Plasma erzeugten Wellenlänge auf die Probe gelangen kann. Da auch Photonen im sichtbaren Spektralbereich erzeugt werden, können insbesondere photoschaltbare Moleküle auf einer Probenoberfläche beeinflusst werden. Aus diesem Grund wurde die VUV-Quelle mit einem Aluminium-Filter einer Dicke von 200 nm am Ende der Abschirmung versehen. Dieser Filter weist erst ab Photonenenergien von etwa 5 eV einen Transmissionswert von > 0.5 auf [83], daher kann mit diesem Zusatz das Problem der Probenbeeinflussung durch unerwünschte Photonenenergien im sichtbaren Spektralbereich umgangen werden. Für eine Photonenenergie von 21.22 eV liegt die Transmission bei etwa 0.85. In Abb. E.1 (b) ist eine Aufnahme

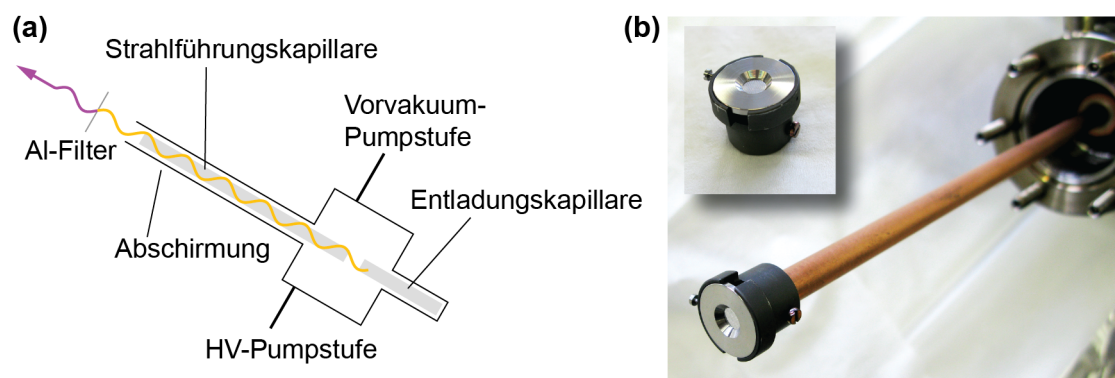


Abbildung E.1: (a) Schematische Darstellung der SPECS UVS 10/35 Gasentladungsquelle. (b) Al-Filter in der Halterung auf der Abschirmung der Strahlführungskapillare und Detailansicht des Halters (links oben).

des Al-Filters in einer eigens dafür konstruierten Halterung am Ende der Kapillaren-Abschirmung gezeigt. Der Einschub zeigt eine Detailansicht des Halters mit eingesetztem Filter. Es wurde ein Filter mit zusätzlichem Drahtgitter verwendet, um die Stabilität zu erhöhen. Der Halter des Filters ist graphitisiert, um Aufladungseffekten vorzubeugen.

Für den Einsatz der UVS 10/35 Gasentladungsquelle war zudem das Design eines kompakten Pumpstandes notwendig, um die Vakuumpumpen der beiden Pumpstufen sowie die Gasversorgung möglichst platzsparend im Labor unterbringen zu können. Hier konnte auf Basis von Aluminium-Profilen (Rose+Krieger GmbH) eine modulare und praktikable Lösung gefunden werden. Ein Schema des aktuellen Aufbaus sowie ein Foto der Realisierung sind in Abb. E.2 gezeigt.

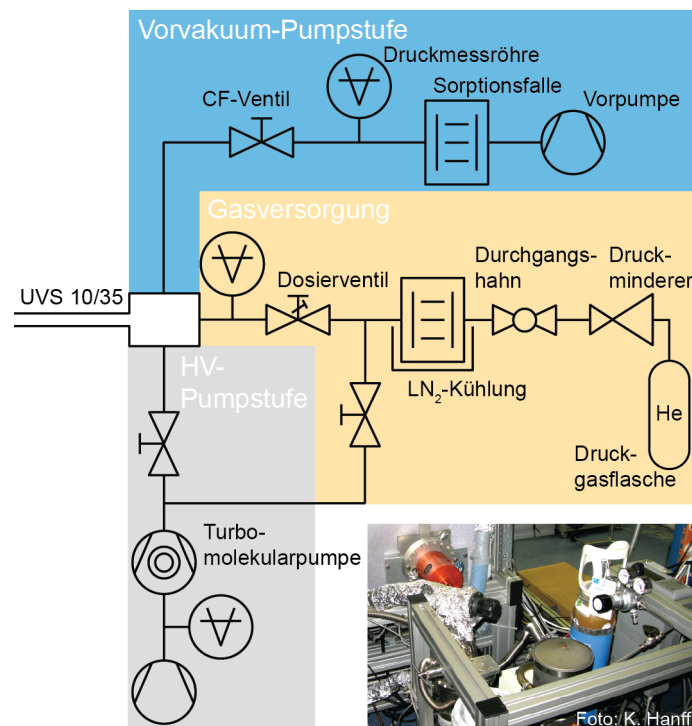


Abbildung E.2: Schema der Gasversorgung und Pumpstufen der SPECS UVS 10/35 Gasentladungsquelle (nach [82]) mit Foto des aktuellen Aufbaus (unten). Die Verbindung von Gasversorgung und HV-Pumpstufe dient zum Evakuieren der Gaszuführung, bevor sie mit neuem Gas aus der Druckgasflasche geflutet wird.

F Auswertung von NEXAFS-Daten

In diesem Abschnitt werden die konkreten Schritte zur Auswertung von NEXAFS-Daten näher erläutert. Das grundlegende Vorgehen wurde bereits in Abschnitt 3.2 angedeutet und wird hier anhand eines konkreten Beispiels von Daten gezeigt, die an der C 1s-Absorptionskante eines Azobenzol-Multilagensystems auf dem halbleitenden 1T-HfS₂-Substrat aufgenommen wurden.

Es sind für die Auswertung eines NEXAFS-Datensatzes zusätzlich sog. *Untergrundspektren* des sauberen Substrates notwendig, sowie die *Transmissionscharakteristika* des Strahlrohr-Monochromators und ein etwaiges *Hintergrundrauschen* des Detektors. Das Transmissionsverhalten des Monochromators kann z.B. mit einer gesputterten Gold-Probe aufgenommen werden, da Gold im hier verwendeten Photonenenergiebereich der C 1s- und N 1s-Absorptionskanten (270 – 330 eV bzw. 385 – 445 eV) keine eigenen Strukturen aufweist.

Bevor mit der konkreten Auswertung der Daten begonnen wird, sollte Energieverschiebungen der einzelnen Datensätze korrigiert werden, wie sie z.B. aus einem Nachlauf der Monochromatorsteuerung resultieren können. Dies kann z.B. durch den Vergleich der energetischen Position charakteristischer Strukturen im Spektrum mit Literaturwerten geschehen. Im Falle des experimentellen Aufbaus am HE-SGM-Strahlrohr wird zur Charakterisierung der Strahlintensität der Stromfluss an einem Goldnetz mit jeder Messung protokolliert, das sich am Ausgangsspalt des Monochromators befindet. Restgasablagerungen auf diesem Goldnetz erlauben es, für Messungen im Energiebereich der C 1s-Absorptionskante charakteristische Strukturen auszumachen, deren erstes Maximum bei einer Photonenenergie von 284.9 eV liegen sollte. Dies dient für diese Daten zur Identifikation von Energieverschiebungen.

Darüber hinaus variiert die Intensität der Einzelspektren abhängig von Strahlstrom des Speicherringes, Probe und Polarwinkel. Um dies zu kompensieren, können die Spektren auf ihren Beginn normiert werden. Dies sollte bei Energien geschehen, die deutlich niedriger liegen als die elementspezifische Absorptionsschwelle und etwaige weitere Strukturen. In diesem Bereich sollte die Intensität bei verschiedenen Bedingungen vergleichbar sein. Dieses Vorgehen ist für Rohdaten und Substratsignal notwendig. Damit die Intensitäten ausgewählter spektraler Strukturen bei verschiedenen Polarwinkeln verglichen werden können, muss der Einfluss der Probenausrichtung relativ zum Detektor auf die Elektronenausbeute kompensiert werden, indem die Einzelspektren nach der kompletten Auswertung auf die Intensität bei Energien von 30 – 50 eV oberhalb der Absorptionsschwelle normiert werden. In diesem Bereich sollten keine charakteristischen Strukturen vorhanden sein und das Signal dort sollte für den hier geschilderten Fall von adsorbierten organischen Molekülen ein Maß für die Menge an Fremdmaterial auf der Oberfläche darstellen.

Das Substratsignal I_{Substrat} muss nun von den Rohdaten I_{Data} abgezogen werden und das Ergebnis durch das Transmissionsverhalten des Monochromators $I_{\text{Transmission}}$ dividiert

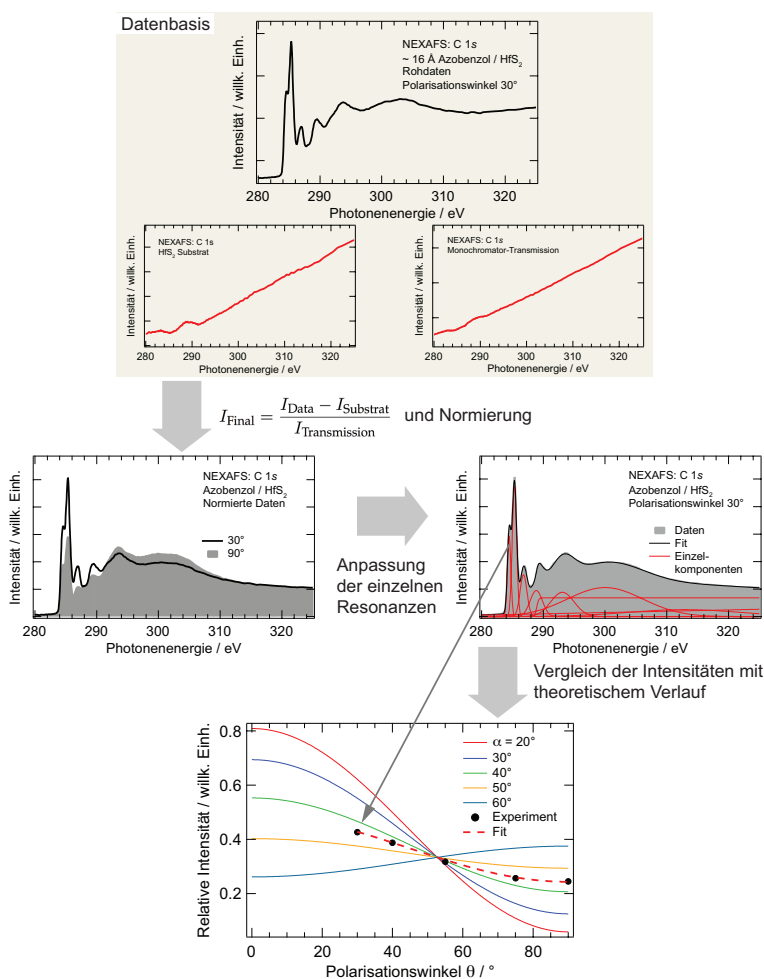


Abbildung F.1: Flussdiagramm zur Auswertung von NEXAFS-Daten an einem Beispieldatensatz, der an der C 1s-Absorptionskante für ein Azobenzol-Multilagensystem auf 1T-HfS₂ aufgenommen wurde.

werden, um alle Fremdeinflüsse aus dem Signal zu entfernen:

$$I_{\text{Final}} = \frac{I_{\text{Data}} - I_{\text{Substrat}}}{I_{\text{Transmission}}} \quad (\text{F.1})$$

Dieses Vorgehen ist in einem Flussdiagramm in Abb. F.1 beispielhaft für Daten dargelegt, die an der C 1s-Absorptionskante eines 16 Å dicken Films von Azobenzol auf 1T-HfS₂ aufgenommen wurden. Dieses Beispiel zeigt einen Datensatz, der sehr gut zu den berechneten Winkelverläufen passt und daher nur einen geringen Fehler des ermittelten Neigungswinkels von 44° aufweist. Zusätzliche experimentelle Fehlerquellen sind jedoch z.B. die Ausrichtung des Manipulators, bei der ein Fehler von einigen Grad angenommen werden kann. Zudem kann die Probe bereits auf dem Probenhalter selbst eine leichte Neigung aufweisen. Dies führt insgesamt dazu, dass der Fehler in der Bestimmung des Neigungswinkels meist im Bereich von $\pm 5^\circ$ liegt. Im gezeigten Beispiel wurden die normierten Intensitäten der energetisch niedrigsten π^* -Resonanz für verschiedene Einfallswinkel des elektrischen Feldvektors der polarisierten Röntgenstrahlung verwendet.

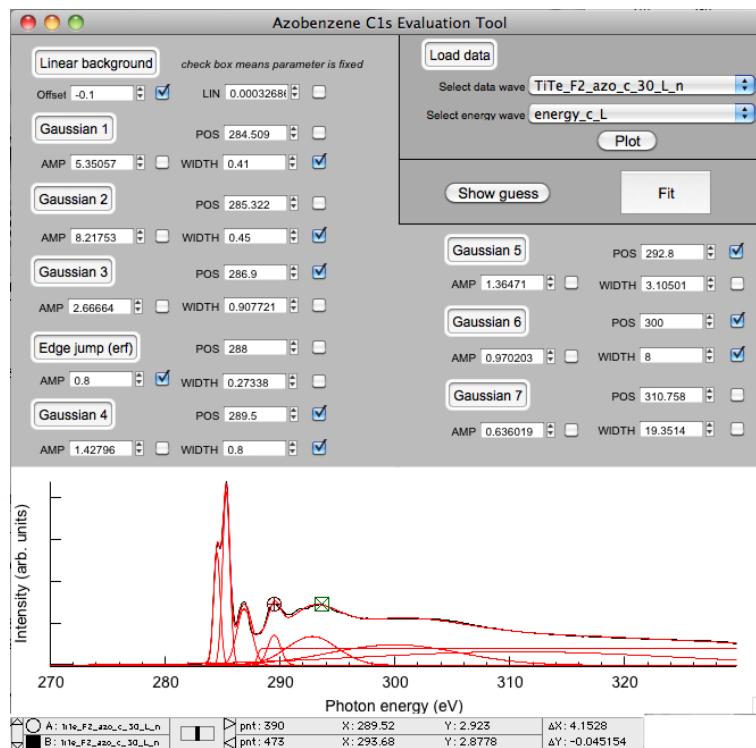


Abbildung F.2: Graphische Eingabemaske des Programms zur Auswertung von Datensätzen, die für Azobenzol im Energiebereich der C 1s-Absorptionskante aufgenommen wurden.

Da es sich um ein vektorartiges Orbital handelt, können die Werte zu den einzelnen Einfallswinkeln θ des elektrischen Feldvektors direkt mit dem Zusammenhang verglichen werden, dessen Herleitung in Abschnitt 3.2 skizziert wurde:

$$I_v = A \left[P \cos^2 \theta \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha \right) + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \right]. \quad (\text{F.2})$$

Eine Anpassung an Kurven für verschiedene Verkippungswinkel α führt zum mittleren Neigungswinkel der adsorbierten Moleküle. Der Polarisationsfaktor P wird durch die Eigenschaften des jeweiligen Strahlrohrs vorgegeben und liegt für das Beispiel des HE-SGM-Aufbaus bei 0.91 [76].

Einige NEXAFS-Datensätze weisen eine Vielzahl von Resonanzen auf, was eine konkrete Auswertung der Polarisationsabhängigkeit erschweren kann. Bei den Daten, die im Rahmen dieser Arbeit präsentiert werden, ist dies für das Signal von Azobenzol an der C 1s-Absorptionskante der Fall. Daher wurde im Programm *Igor Pro* (WaveMetrics) eine Prozedur entwickelt, um insbesondere die Winkelabhängigkeit der ersten beiden π^* -Resonanzen unterhalb der Absorptionsschwelle extrahieren zu können. Die Verwendung dieser Prozedur (enthalten in **nexafs_procs_v0.4.ipf**) erfordert Datensätze, die bereits nach dem oben beschriebenen Verfahren ausgewertet wurden. Ein Bild der graphischen Benutzeroberfläche ist in Abb. F.2 gezeigt. Mit Hilfe dieser Prozedur ist es möglich, ein NEXAFS-Spektrum als eine Summe eines linearen Untergrundes, einer Stufenfunktion auf Basis der Fehlerfunktion für die Position der Absorptionsschwelle und von sieben

Gaußprofilen anzupassen. Ziel ist es, die ersten beiden Resonanzen besonders gut wiederzugeben (hier mit *Gaussian 1* und *Gaussian 2* bezeichnet), da diese im Fall von Azobenzol auf vektorartige Molekülorbitale zurückzuführen sind für die Bestimmung des Neigungswinkels der Phenylringe relevant sind (vgl. Veröffentlichung [II]). Die Position und Breite aller Komponenten kann in Elektronenvolt angegeben werden, die Amplitude in willkürlichen Einheiten. Bevor die Anpassungsprozedur aufgerufen wird (*Fit-Schaltfläche*), kann das aus diesen Startwerten resultierende Spektrum angezeigt werden (*Show guess-Schaltfläche*). Einige der Parameter können als unveränderbar markiert werden, falls der Anpassungsvorgang andernfalls unphysikalische Ergebnisse liefern sollte. Die Anpassungsergebnisse der einzelnen Komponenten wie auch des Gesamtspektrums werden in *Igor Pro* im Daten-Ordner **root:nexafs_fit**: abgelegt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. P. Feynman: *There's Plenty of Room at the Bottom*. Engineering & Science **23**, 22 (1960).
- [2] M. F. Perutz, G. Fermi, B. Luisi, B. Shaanan und R. C. Liddington: *Stereochemistry of Cooperative Mechanisms in Hemoglobin*. Acc. Chem. Res. **20**, 309 (1987).
- [3] W. Gärtner: *The light shall show the way – Or: The conformational changes of the retinal chromophore in rhodopsin upon light activation*. Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 2977 (2001).
- [4] J. R. Heath und M. A. Ratner: *Molecular Electronics*. Phys. Today **56**, 43 (2003).
- [5] J. Sinova und I. Žutić: *New moves of the spintronics tango*. Nature Mater. **11**, 368 (2012).
- [6] S. Schmaus, A. Bagrets, Y. Nahas, T. K. Yamada, A. Bork, M. Bowen, E. Beaurepaire, F. Evers und W. Wulfhekel: *Giant magnetoresistance through a single molecule*. Nat. Nanotechnol. **6**, 185 (2011).
- [7] Y. Yu, M. Nakano und T. Ikeda: *Photomechanics: Directed bending of a polymer film by light*. Nature **425**, 145 (2003).
- [8] N. Katsonis, M. Lubomska, M. M. Pollard, B. L. Feringa und P. Rudolf: *Synthetic light-activated molecular switches and motors on surfaces*. Prog. Surf. Sci. **82**, 407 (2007).
- [9] L. Grill: *Functionalized molecules studied by STM: motion, switching and reactivity*. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 053001 (2008).
- [10] O. Sato, J. Tao und Y.-Z. Zhang: *Magnetische Molekülverbindungen: Schaltung magnetischer Eigenschaften durch externe Stimuli*. Angew. Chem. **119**, 2200 (2007).
- [11] V. Balzani, A. Credi und M. Venturi: *Molecular Machines Working on Surfaces and at Interfaces*. ChemPhysChem **9**, 202 (2008).
- [12] N. Tamai und H. Miyasaka: *Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems*. Chem. Rev. **100**, 1875 (2000).
- [13] P. P. Birnbaum und D. W. G. Style: *The Photo-Isomerization of some Azobenzene Derivatives*. Trans. Faraday Soc. **50**, 1192 (1954).
- [14] B. Feringa: *Molecular Switches*. Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- [15] I. Mita, K. Horie und K. Hirao: *Photochemistry in Polymer Solids*. 9. *Photoisomerization of Azobenzene in a Polycarbonate Film*. Macromolecules **22**, 1558 (1989).

- [16] D. Liu, Y. Xie, H. Shao und X. Jiang: *Using Azobenzene-Embedded Self-Assembled Monolayers To Photochemically Control Cell Adhesion Reversibly*. *Angew. Chem. Int. Ed* **48**, 4406 (2009).
- [17] V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samori, M. Mayor und M. A. Rampi: *Light-Powered Electrical Switch Based on Cargo-Lifting Azobenzene Monolayers*. *Angew. Chem.* **120**, 3455 (2008).
- [18] K. Ichimura, S.-K. Oh und M. Nakagawa: *Light-Driven Motion of Liquids on a Photore sponsive Surface*. *Science* **288**, 1624 (2000).
- [19] T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz und H. E. Gaub: *Single-Molecule Optomechanical Cycle*. *Science* **296**, 1103 (2002).
- [20] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie und M. F. Crommie: *Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface*. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 038301 (2007).
- [21] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke und R. Herges: *Mounting Freestanding Molecular Functions onto Surfaces: The Platform Approach*. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 442 (2009).
- [22] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon und C. Joachim: *Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals*. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (2005).
- [23] R. J. Maurer und K. Reuter: *Bistability Loss as a Key Feature in Azobenzene (Non-) Switching on Metal Surfaces*. *Angew. Chem.* **124**, 12175 (2012).
- [24] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel und J. A. Real: *Thermal and Optical Switching of Molecular Spin States in the $\{FeL[H_2B(pz)_2]_2\}$ Spin-Crossover System ($L = bpy, phen$)*. *J. Phys. Chem. B* **106**, 4276 (2002).
- [25] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaurepaire, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker und D. Ruch: *Study of molecular spin-crossover complex $Fe(phen)_2(NCS)_2$ thin films*. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 043303 (2009).
- [26] P. Gütlich, A. Hauser und H. Spiering: *Thermisch und optisch schaltbare Eisen(II)-Komplexe*. *Angew. Chem.* **106**, 2109 (1994).
- [27] T. Q. Hung, F. Terki, S. Kamara, M. Dehbaoui, S. Charar, B. Sinha, C. Kim, P. Ganit, I. A. Gural'skiy, G. Malnor, L. Salmon, H. J. Shepherd und A. Bousseksou: *Room Temperature Magnetic Detection of Spin Switching in Nanosized Spin-Crossover Materials*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 1185 (2013).
- [28] V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernard-Mantel, J. S. Seldenthuis, A. Beukman und H. S. J. van der Zant: *Electrical control*

- over the Fe(II) spin crossover in a single molecule: Theory and experiment. *Phys. Rev. B* **83**, 245415 (2011).
- [29] P. Gütlich: *Nuclear Decay Induced Excited Spin State Trapping (NIESST)*. *Top. Curr. Chem.* **234**, 231 (2004).
- [30] G. Vankó, F. Renz, G. Molnár, T. Neisius und S. Kárpáti: *Hard-X-ray-Induced Excited-Spin-State Trapping*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 5306 (2007).
- [31] D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. F. W. Mosselmans, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn und N. A. Young: *Soft X-ray induced excited spin state trapping and soft X-ray photochemistry at the iron L_{2,3} edge in [Fe(phen)₂(NCS)₂] and [Fe(phen)₂(NCSe)₂] (phen = 1,10-phenanthroline)*. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* Seite 4371 (1997).
- [32] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser und H. Spiering: *Light-Induced Excited-Spin-State Trapping in Iron(II) Spin-Crossover Systems. Optical Spectroscopic and Magnetic Susceptibility Study*. *Inorg. Chem.* **24**, 2174 (1985).
- [33] H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. von Hofe, E. Quandt und F. Tuczek: *First observation of light-induced spin change in vacuum deposited thin films of iron spin crossover complexes*. *Dalton Trans.* **40**, 6364 (2011).
- [34] P. Chakraborty, M.-L. Boillot, A. Tissot und A. Hauser: *Lichtinduzierte Relaxationsdynamik in Eisen(II)-Spin-crossover-Nanoteilchen: die Bedeutung der Kristallinität*. *Angew. Chem.* **125**, 7279 (2013).
- [35] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller und P. Gütlich: *The Effect of the Lattice Expansion on High Spin \rightleftharpoons Low Spin Transition*. *Chem. Phys.* **68**, 65 (1982).
- [36] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek und R. Berndt: *Electron-induced spin crossover of single molecules in a bilayer on gold*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6262 (2012).
- [37] B. Warner, J. C. Oberg, T. G. Gill, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, M.-A. Arrio, P. Saintavit, M. Mannini, G. Poneti, R. Sessoli und P. Rosa: *Temperature- and Light-Induced Spin Crossover Observed by X-ray Spectroscopy on Isolated Fe(II) Complexes on Gold*. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2546 (2013).
- [38] R. M. Martin: *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge (2004).
- [39] E. Schrödinger: *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*. *Phys. Rev.* **28**, 1049 (1926).
- [40] M. Born und J. R. Oppenheimer: *Zur Quantentheorie der Molekeln*. *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [41] V. Fock: *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [42] P. Hohenberg und W. Kohn: *Inhomogeneous electron gas*. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

- [43] W. Kohn und L. J. Sham: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [44] A. D. Becke: *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [45] J. P. Perdew: *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
- [46] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski und D. J. Fox: *Gaussian 09 Revision A.01*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [47] L. S. Cederbaum: *One-body Green's function for atoms and molecules: theory and application*. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **8**, 290 (1975).
- [48] J. Iwicki: *Photoelektronenspektroskopie von Photoisomeren auf Schichtkristalloberflächen sowie Herstellung und Untersuchung des organischen MOP4-Kristalls*. Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2009).
- [49] F. Bloch: *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*. Z. Physik **52**, 555 (1929).
- [50] K. Rossnagel, L. Kipp, M. Skibowski, C. Solterbeck, T. Strasser, W. Schattke, D. Voß, P. Krüger, A. Mazur und J. Pollmann: *Three-dimensional Fermi surface determination by angle-resolved photoelectron spectroscopy*. Phys. Rev. B **63**, 125104 (2001).
- [51] M. Traving, T. Seydel, L. Kipp, M. Skibowski, F. Starrost, E. E. Krasovskii, A. Perlov und W. Schattke: *Combined photoemission and inverse photoemission study of HfS₂*. Phys. Rev. B **63**, 035107 (2001).
- [52] P. Kisliuk: *The Sticking Probabilities of Gases Chemisorbed on the Surfaces of Solids*. J. Phys. Chem. Solids **3**, 95 (1957).
- [53] E. Bauer: *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen I*. Z. Kristallogr. **110**, 372 (1958).
- [54] D. L. Smith: *Thin-film deposition: principles and practice*. McGraw-Hill, New York (1995).

- [55] C. B. Duke und L. B. Schein: *Organic solids: is energy-band theory enough?* Phys. Today **33**, 42 (1980).
- [56] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito und K. Seki: *Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*. Adv. Mater. **11**, 605 (1999).
- [57] D. P. Woodruff und T. A. Delchar: *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [58] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, New York (1981).
- [59] G. Kaindl, T.-C. Chiang, D. E. Eastman und F. J. Himpsel: *Distance-Dependent Relaxation Shifts of Photoemission and Auger Energies for Xe on Pd(001)*. Phys. Rev. Lett. **45**, 1808 (1980).
- [60] H. Hertz: *Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Ann. Phys. **267** (8), 983 (1887).
- [61] W. Hallwachs: *Über den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*. Ann. Phys. **269** (2), 301 (1888).
- [62] A. Einstein: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Ann. Phys. **322** (6), 132 (1905).
- [63] W. E. Spicer: *Photoemissive, Photoconductive, and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony Compounds*. Phys. Rev. **112**, 114 (1958).
- [64] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin (2003).
- [65] L. Hedin und S. Lundqvist: *Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids*. Solid State Phys. **23**, 1 (1970).
- [66] M. P. Seah und W. A. Dench: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
- [67] R. Claessen, M. Sing, M. Paul, G. Berner, A. Wetscherek, A. Müller und W. Drube: *Hard x-ray photoelectron spectroscopy of oxide hybrid and heterostructures: a new method for the study of buried interfaces*. New J. Phys. **11**, 125007 (2009).
- [68] T. Koopmans: *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen eines Atoms*. Physica **1**, 104 (1934).
- [69] J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [70] J. L. Solomon, R. J. Madix und J. Stöhr: *Orientation and absolute coverage of benzene, aniline, and phenol on Ag(110) determined by NEXAFS and XPS*. Surf. Sci. **255** (12), 12 (1991).
- [71] M. O. Krause: *Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells*. J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 307 (1979).

- [72] U. Fano und A. R. P. Rau: *Atomic Collisions and Spectra*. Academic, New York (1986).
- [73] S. Krinsky, M. L. Perlman und J. M. Tedder: *Handbook on Synchrotron Radiation*, Kapitel 2. North-Holland, Amsterdam (1983).
- [74] J. Stöhr und R. Jaeger: *Absorption-edge resonances, core-hole screening, and orientation of chemisorbed molecules: CO, NO, and N₂ on Ni(100)*. Phys. Rev. B **26**, 4111 (1982).
- [75] M. Van Hove, W. Weinberg und C.-M. Chan: *Low-Energy Electron-Diffraction*, Band 6 der Reihe *Springer Ser. Surf. Sci.* Springer-Verlag, Berlin (1986).
- [76] A. Nefedov und C. Wöll. In: G. Bracco und B. Holst (Herausgeber): *Surface Science Techniques*, Springer Series in Surface Science Vol. 51, Seite 277. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (2013).
- [77] J. Buck: *Electron Spectroscopic Study of Electronic and Morphological Modifications of the WSe₂ Surface induced by Rb Adsorption*. Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2010).
- [78] R. Z. Bachrach, F. C. Brown und S. B. M. Hagström: *Photoelectron spectroscopy by time-of-flight technique using synchrotron radiation*. J. Vac. Sci. Technol. **12**, 309 (1975).
- [79] N. Mårtensson, P. Baltzer, P.A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg und B. Wannberg: *A very high resolution electron spectrometer*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **70**, 117 (1994).
- [80] J. L. Wiza: *Microchannel plate detectors*. Nucl. Instrum. Methods **162**, 587 (1979).
- [81] R. G. Newburgh, L. Heroux und H. E. Hinteregger: *Two Light Sources for Use in the Extreme Ultraviolet*. Appl. Opt. **1**, 733 (1962).
- [82] SPECS SURFACE NANO ANALYSIS GMBH: *UV-Source UVS 10/35* (2008).
- [83] Lebow Company (2000).
- [84] MB SCIENTIFIC AB: *VUV Photon Source MBS L-1/T-1* (2004).
- [85] D. H. Bilderback, P. Elleaume und E. Weckert: *Review of third and next generation synchrotron light sources*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **38**, S773 (2005).
- [86] D. Attwood: *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [87] Technische Angaben Helmholtz-Zentrum Berlin.
- [88] S. Hagen, F. Leyssner, D. Nandi, M. Wolf und P. Tegeder: *Reversible switching of tetra-tert-butyl-azobenzene on a Au(111) surface induced by light and thermal activation*. Chem. Phys. Lett. **444**, 85 (2007).
- [89] J. A. Wilson und A. D. Yoffee: *The transition metal dichalcogenides; discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*. Adv. Phys. **18**, 193 (1969).

- [90] G. S. Hartley: *The Cis-form of Azobenzene*. Nature **140**, 281 (1937).
- [91] J. M. Robertson: *Crystal Structure and Configuration of the Isomeric Azobenzenes*. J. Chem. Soc. Seite 232 (1939).
- [92] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi und G. Orlandi: *On the Mechanism of the cis-trans Isomerization in the Lowest Electronic States of Azobenzene: S_0 , S_1 , and T_1* . J. Am. Chem. Soc. **126**, 3234 (2004).
- [93] T. Fujino und T. Tahara: *Picosecond Time-Resolved Raman Study of trans-Azobenzene*. J. Phys. Chem. A **104**, 4203 (2000).
- [94] Y.-C. Lu, E. W.-G. Diao und H. Rau: *Femtosecond Fluorescence Dynamics of Rotation-Restricted Azobenzophanes: New Evidence on the Mechanism of trans \rightarrow cis Photoisomerization of Azobenzene*. J. Phys. Chem. A **109**, 2090 (2005).
- [95] J. Dokić, M. Gothe, J. Wirth, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht und P. Saalfrank: *Quantum Chemical Investigation of Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Azobenzene Derivatives: Substituent Effects, Solvent Effects, and Comparison to Experimental Data*. J. Phys. Chem. A **113**, 6763 (2009).
- [96] G. Füchsel, T. Klamroth, J. Dokić und P. Saalfrank: *On the Electronic Structure of Neutral and Ionic Azobenzenes and Their Possible Role as Surface Mounted Molecular Switches*. J. Phys. Chem. B **110**, 16337 (2006).
- [97] S. Monti, G. Orlandi und P. Palmieri: *Features of the photochemically active state surfaces of azobenzene*. Chem. Phys. **71**, 87 (1982).
- [98] T. Kobayashi, K. Yokota und S. Nagakura: *Photoelectron spectra of trans-azobenzene and benzalaniline*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **6**, 167 (1975).
- [99] P. Tegeder: *Optically and thermally induced molecular switching processes at metal surfaces*. J. Phys.: Condens. Matter **24**, 394001 (2012).
- [100] P. Gülich und H. A. Goodwin: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*. Band I-III. Springer-Verlag, Berlin (2004).
- [101] I. Lawthers und J. McGarvey: *Spin-State Relaxation Dynamics in Iron(III) Complexes: Photochemical Perturbation of the $^2T \rightleftharpoons ^6A$ Spin Equilibrium by Pulsed-Laser Irradiation in the Ligand-to-Metal Charge-Transfer Absorption Band*. J. Am. Chem. Soc. **106**, 4280 (1984).
- [102] A. Hauser: *Reversibility of Light-induced Excited Spin State Trapping in the $Fe(ptz)_6(BF_4)_2$ and the $Zn_{1-x}Fe_x(ptz)_6(BF_4)_2$ Spin-crossover Systems*. Chem. Phys. Lett. **124**, 543 (1986).
- [103] A. Hauser: *Intersystem crossing in the $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ spin crossover system (ptz=1-propyltetrazole)*. J. Chem. Phys. **94**, 2741 (1991).
- [104] A. Hauser: *Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin \rightarrow Low-Spin Relaxation*. Top. Curr. Chem. **234**, 155 (2004).

- [105] V. Davesne, M. Gruber, T. Miyamachi, V. Da Costa, S. Boukari, F. Scheurer, L. Joly, P. Ohresser E. Otero F. Choueikani, A. B. Gaspar, J. A. Real, W. Wulfhekel, M. Bowen und E. Beaurepaire: *First glimpse of the soft x-ray induced excited spin-state trapping effect dynamics on spin cross-over molecules*. J. Chem. Phys. **139**, 074708 (2013).
- [106] A. D. Yoffe: *Electronic properties of two dimensional solids: The layer type transition metal dichalcogenides*. Adv. Solid State Phys. **13**, 1 (1973).
- [107] R. Nitsche: *The growth of single crystals of binary and ternary chalcogenides by chemical transport reactions*. J. Phys. Chem. Solids **17**, 163 (1960).
- [108] B. Hammer und J. K. Nørskov: *Why is gold the noblest of all metals*. Nature **376**, 238 (1995).
- [109] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl und R. J. Behm: *Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects*. Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).
- [110] Ch. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson und P. H. Lippel: *Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B **39**, 7988 (1989).
- [111] S. Narasimhan und D. Vanderbilt: *Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on Au(111)*. Phys. Rev. Lett. **69**, 1564 (1992).
- [112] F. Forster, A. Bendounan, J. Ziroff und F. Reinert: *Systematic studies on surface modifications by ARUPS on Shockley-type surface states*. Surf. Sci. **600**, 3870 (2006).
- [113] L. W. Kiu, K. Yang, W. D. Xiao, Y. H. Jiang, B. Q. Song, S. X. Du und H.-J. Gao: *Selective adsorption of metal-phthalocyanine on Au(111) surface with hydrogen atoms*. Appl. Phys. Lett. **103**, 023110 (2013).
- [114] S. G. Davison und M. Stęślicka: *Basic Theory of Surface States*. Oxford University Press, Oxford (1992).
- [115] S. LaShell, B. A. McDougall und E. Jensen: *Spin Splitting of an Au(111) Surface State Band Observed with Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **77**, 3419 (1996).
- [116] F. Reinert und G. Nicolay: *Influence of the herringbone reconstruction on the surface electronic structure of Au(111)*. Appl. Phys. A **78**, 817 (2004).
- [117] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki und W. J. Siekhaus: *Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: A review*. Appl. of Surf. Sci. **10**, 143 (1982).
- [118] J. Iwicki, E. Ludwig, M. Kalläne, J. Buck, F. Köhler, R. Herges, L. Kipp und K. Rossnagel: *Photoswitching of azobenzene multilayers on a layered semiconductor*. Appl. Phys. Lett. **97**, 063112 (2010).

- [119] E. R. McNellis, J. Meyer und K. Reuter: *Azobenzene at coinage metal surfaces: Role of dispersive van der Waals interactions*. Phys. Rev. B **80**, 205414 (2009).
- [120] T. G. Gopakumar, M. Bernien, H. Naggert, F. Matino, C. F. Hermanns, A. Bannwarth, S. Mühlenberend, A. Krüger, F. Nickel, W. Walter, R. Berndt, W. Kuch und F. Tucek: *Spin-Crossover Complex on Au(111): Structural and Electronic Differences Between Mono- and Multilayers*. Chem. Eur. J. **19**, 15702 (2013).
- [121] G. Mercurio, E. R. McNellis, I. Martin, S. Hagen, F. Leyssner, S. Soubatch, J. Meyer, M. Wolf, P. Tegeder, F. S. Tautz und K. Reuter: *Structure and Energetics of Azobenzene on Ag(111): Benchmarking Semiempirical Dispersion Correction Approaches*. Phys. Rev. Lett. **104**, 036102 (2010).
- [122] L.-P. Oloff: *Inbetriebnahme eines winkelauflösenden Photoelektronen-Flugzeitspektrometers und Hochtemperatur-Präparation der W(110)-Oberfläche*. Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2012).
- [123] T. Peter: *Weiterentwicklung eines Experiments zur kombinierten direkten und inversen Photoelektronenspektroskopie*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2008).
- [124] T. Johannsen: *Untersuchung der elektronischen Struktur von Azobenzol auf Titanditellurid und Hafniumdisulfid*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2011).
- [125] Th. Finteis, M. Hengsberger, Th. Straub, K. Fauth, R. Claessen, P. Auer, P. Steiner, S. Hüfner, P. Blaha, M. Vögt, M. Lux-Steiner und E. Bucher: *Occupied and unoccupied electronic band structure of WSe₂*. Phys. Rev. B **55**, 10400 (1997).

DANKSAGUNG

Zuallererst gilt mein Dank meinem Betreuer Prof. Dr. Lutz Kipp, der mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Doktorarbeit auf dem interessanten Themengebiet der Oberflächenfunktionalisierung durch organische Molekülschalter durchführen zu können. Seine Unterstützung bei gleichzeitiger Förderung von Eigeninitiative haben es mir erlaubt, auch eigene Ideen zu verfolgen.

Herrn Dr. habil Kai Rosnagel danke ich für seine Anregungen und stetige Bereitschaft, sein Fachwissen bei Fragen und Diskussionen einzubringen. Ohne seinen Einsatz hätten auch eine Reihe von Artikeln und Tagungsbeiträgen sicherlich nicht ihr hohes Qualitätsniveau erreicht.

Großer Dank gilt auch Herrn Dr. Thomas Strunskus für seine Unterstützung bei Strahlzeiten am BESSY und seine Bereitschaft, mir die Auswertung von NEXAFS-Daten näherzubringen. Seine guten Kontakte zur AG Wöll am KIT haben viele Abläufe vereinfacht. Im gleichen Atemzug sei Dr. Alexei Nefedov für die vertrauensvolle Zusammenarbeit am HE-SGM-Strahlrohr am BESSY gedankt. Ohne seinen Eifer bei der Instandhaltung des NEXAFS-Aufbaus hätte ich den Prevac-Kryostaten sicher nie in diesem Detail kennengelernt. Einige der Strahlzeiten am BESSY wären darüber hinaus ohne Dipl.-Chem. Sandra Ulrich auch in musikalischer Hinsicht nur halb so abwechslungsreich gewesen.

Für seine Begeisterungsfähigkeit auch bei nebensächlichen Fragen gilt meine Anerkennung Herrn Dr. Matthias Kalläne. Nicht nur bei Anliegen zu Igor Pro war er mir eine große Hilfe.

Herrn Prof. Dr. Felix Tuczek möchte ich für seine Ideen und seinen Ansporn bei der Untersuchung der Spincrossover-Komplexe danken. Insbesondere die Zusammenarbeit bei der Datenauswertung erwies sich als sehr fruchtbar. In diesem Zusammenhang gilt Dipl.-Chem. Holger Naggert mein Dank für die Synthetisierung der Moleküle und die Unterstützung bei Messungen und Erweiterung der Datenbasis mit anderen Untersuchungsmethoden.

Herrn Dr. Sönke Harm danke ich für seine Hilfe bei kleinen und großen Anliegen elektronischer und technischer Natur in den Laboren der Arbeitsgruppe.

Bei vielen technischen Anliegen war zudem die Hilfe von Dipl.-Ing. Tim Riedel von unschätzbarem Wert, um "Physiker-Ideen" in realistische Aufbauten umzusetzen. Ganz im Sinne von "...ist nicht so eilig, ich brauche es erst morgen!"

Der Kafferrunde um Dipl.-Ing. Manfred Stiller, Joost Jakobs und Jörg Neubauer war darüber hinaus Quelle vieler unterhaltsamer Gespräche nach dem mittäglichen Mensagang. Manfred Stiller sei zudem für die unermüdliche Reparatur vieler jahrzehntealter Netzteile gedankt.

Herrn Dr. Dirk Rahn möchte ich an dieser Stelle im Wesentlichen für die motivierende Betreuung während meiner Diplomarbeit danken, mit der er mich nicht zu geringem Anteil dazu motiviert hat, meine Promotion in der Arbeitsgruppe zu beginnen.

Meinem langjährigen Bürogenossen Dr. Stefan Hellmann sei für die unterhaltsame Atmosphäre und abwechslungsreiche Messzeiten gedankt. Seine stetige Bereitschaft, deutliche Worte zu finden, hat immer dazu beigetragen, auch kleinere Nachlässigkeiten nicht unkorrigiert zu lassen.

Auch mit seinem Nachfolger am Schreibtisch gegenüber, M.Sc. Lars-Philip Oloff, waren die Unterhaltungen im Büro nicht weniger humorvoll. Ihm spreche ich meine Anerkennung für klagloses Ertragen jeglicher aus dem Zusammenhang gerissener Einwürfe meinerseits aus.

Herrn Dipl.-Phys. Christian Sohr danke ich für unzählige kräftezehrende gemeinsame Besuche im FiZ, die Unterstützung bei Messzeiten (auch mit oder trotz Silberkleber...) und die zahllosen Diskussionen im Kaffeeraum. Auch so mancher guter Wein wäre mir ohne ihn verborgen geblieben.

Eine große Unterstützung bei Messzeiten war darüber hinaus Dipl.-Phys. Kerstin Hanff. Ich danke ihr besonders für die beständige Motivationsbereitschaft und viele Diskussionen nicht nur zu fachlichen Themen und auch durch Türen hindurch.

Meinen Mitdoktoranden Dipl.-Phys. Erik Kröger und Dipl.-Phys. Arndt Quer danke ich für unterhaltsame Messzeiten, apparative Unterstützung und viele weitere abwechslungsreiche Aktivitäten nicht nur fachlicher Natur.

Herrn Dipl.-Phys. Torben Johannsen und Herrn B.Sc. Sebastian Rohlf möchte ich für die angenehme Zeit, in der ich ihre Arbeiten betreuen durfte und für ihre Unterstützung bei diversen Umbauten und Messungen meinen Dank aussprechen.

Allen hier nicht namentlich genannten Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die durchgehend offene und freundliche Atmosphäre.

Meinen Eltern Gesa und Klaus möchte ich an dieser Stelle vielmals für den beständigen Rückhalt und die Unterstützung während meiner gesamten Promotion danken.

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit nach Form und Inhalt selbständig – abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer – unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft angefertigt zu haben. Die Publikation mit dem Titel *The growth and electronic structure of azobenzene-based functional molecules on layered crystals* hat im Rahmen des Promotionsverfahrens von Jarosław Iwicki an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Dezember 2011 vorgelegen.

Kiel, den

Eric Benjamin Ludwig